



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

**FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU**

Studijní program: M2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 2303T002 Strojírenská technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

**Optimalizace plazmochemického nanášení tenkých vrstev
za atmosférických podmínek**

**Optimization of plasmachemical-thin layers under atmospheric
conditions**

KMT – 269

Ladislav Zich

Vedoucí práce: Ing. Aleš Kolouch, Ph.D.
Konzultant: Ing. Ondřej Hedánek
Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.
Počet stran: 61
Počet tabulek: 2
Počet obrázků: 33
Počet grafů: 1

Datum 20. 05. 2010

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum 24. 05. 2010

Podpis

Poděkování:

Dovoluji si touto cestou poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Aleši Kolouchovi, Ph.D. za odbornou pomoc při sestavování celého zařízení a za jeho cenné rady během mých experimentálních pokusů.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Ondřeji Hedánkovi za pomoc při sestavování depozičního zařízení a odborné vedení při sestavování aparatury.

Nemalé díky patří Ing. Pavlíně Hájkové, Ph.D. za pomoc při vyhodnocování výsledků měření vrstev. Současně bych chtěl poděkovat i Ing. Daniele Odehnalové za její ochotnou pomoc a bezproblémovou komunikaci.

Největší díky naleží mým blízkým za trpělivost, kterou se mnou měli po dobu řešení této diplomové práce.

Optimalizace plazmochemického nanášení tenkých vrstev za atmosférických podmínek

Ladislav Zich

Anotace:

Úkolem mé diplomové práce bylo navrhnout a postavit zařízení pro nanášení tenkých vrstev na větší plochu za atmosférického tlaku.

První část obsahuje přehled plazmových výbojů, metod nanášení tenkých vrstev pomocí plazmatu a vlastností tenkých vrstev oxidů titanu. V experimentální části jsem navrhl zařízení pro nanášení tenkých vrstev na velké plochy, toto zařízení postavil a optimalizoval podmínky pro depozici tenkých vrstev oxidů titanu. V poslední části jsem vyhodnotil vlastnosti nanesených vrstev.

Klíčová slova: plazmový výboj za atmosférického tlaku, oxid titanu, tenké vrstvy, plazmová depozice.

Optimization of plasmachemical-thin layers under atmospheric conditions

The aim of my diploma thesis is design and build a device for deposition of larger area thin films under atmospheric pressure.

First part includes an overview of plasma discharges, methods of plasma thin films deposition and properties of titanium dioxide films. In the experimental part I designed the device for large area thin films deposition, built it and optimized conditions for deposition of TiO_x thin films. In the last part I evaluated properties of deposited thin films.

Keywords: plasma discharge at atmospheric pressure, titanium oxide, thin layers, plasma deposition.

Seznam použitých zkratek a symbolů

AO7	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ - benzensulfonan sodný, Acid orange 7
AFM	Mikroskopie atomárních sil
BTd	Atmosférický doutnavý výboj (Barrier atmospheric torch discharge)
CVD	Chemická depozice vrstev (Chemical vapour deposition)
CWL	Optická aberace (Chromatic white light)
DBD	Dielektrický bariérový výboj (Dielectric barrier discharge)
DC	Stejnoseměrný výboj
M	Molární hmotnost
MW	Mikrovlnný výboj (Microwave discharge)
ns	nanosekunda
Pa	Jednotka tlaku (kPa, MPa)
PECVD	plazmochemická depozice vrstev (plasma enhanced vapour deposition)
PVD	fyzikální depozice vrstev (physical vapour deposition)
RF	Radiofrekvenční výboj (Radiofrequency discharge)
SD	Plošný výboj (Surface discharge)
TTIP	Titantetraisopropoxid (titaniumtetraisopropoxide)
VD	Objemový výboj (Volume discharge)
UHV	Ultra vysoké vakuum (Ultra high vacuum)

Obsah

1 Úvod	9
2 Teoretická část.....	11
2.1 Plazmové výboje	11
2.1.1 Plazma za sníženého tlaku	12
2.1.2 Plazma za atmosférického tlaku	13
2.2 Základy fotokatalýzy	16
2.2.1. Základní podmínky fotokatalýzy	16
2.3. Oxid titaničitý TiO_2	17
2.3.1 Krystalografie TiO_2	19
2.3.2 Vlastnosti tenkých vrstev oxidu titanu.....	20
3. Využití plazmy pro nanášení tenkých vrstev	21
3.1 Druhy nanášení tenkých vrstev pomocí plazmatu.....	21
3.2 Plazmové výboje pro depozici tenkých vrstev	25
3.2.1 Dielektrický bariérový výboj – DBD.....	26
4. Vlastnosti tenkých vrstev	29
4.1 Mikrostruktura tenkých vrstev	29
4.2 Metody hodnocení TiO_2 vrstev	29
4.2.1 Testy fotokatalytických vlastností.....	29
4.2.2 Metodika rozkladu AO7 fotokatalytickými TiO_2 vrstvami	29
4.2.3 Mikroskopie atomárních sil AFM	30
4.2.4 Optická profilometrie.....	32
5. Využití vrstev na bázi oxidu titanu	33
5.1 Fotokatalýza.....	33
5.2 Samočisticí, samosterilizující vlastnosti oxidu titanu	35
5.3 Superhydrofilnost	36
5.4 Samočisticí efekt	37
5.5 Fotokatalitické čištění vody	37
6 Praktická část.....	39
6.1 Cíl praktické části	39
6.2 Popis.....	39
6.2.1 Teoretický návrh zařízení	39
6.2.2 Model.....	43

6.2.3 Výroba zařízení.....	44
6.3 Průběh experimentu	48
6.4 Výsledky měření.....	52
6.4.1 Tloušťka vrstev	52
6.4.2 Morfologie vrstev.....	53
6.4.3 Fotokatalytické vlastnosti	55
6.4.4 Drsnost vrstev	56
7. Závěr.....	57
Literatura.....	58

1 Úvod

Běžné chemické reakce, kterými se zabývá chemie, se odehrávají většinou za normálních tlaků. Teploty při reakcích se pohybují v nepříliš širokém rozmezí. Tato omezení klasické chemie odstraňuje plazmová chemie. Ta se zabývá reakcemi ve velkém rozmezí tlaků a teplot. Teploty se mohou pohybovat řádově od jednotek až po desetitisíce kelvinů. Stejně tak tlaky se mohou pohybovat od UHV až do atmosférického tlaku. Jedním z důsledku toho, že reaktanty jsou již před reakcí ionizované, je to, že se reaktivními stávají také látky, které za normálních okolností nereagují, například inertní plyny. Z toho vyplývá, že touto cestou je možné připravit exotické sloučeniny, které by podle klasické chemie ani neměly existovat [1].

Cílem této diplomové práce je návrh, optimalizace a výroba zařízení pro plazmochemické nanášení tenkých vrstev za atmosférických podmínek pomocí DBD (bariérový výboj), vytvoření vrstev a jejich vyhodnocení pomocí mikroskopu.

Jako modelové vrstvy byly zvoleny vrstvy na bázi TiO_2 . Titanoxidovým (TiO_2) vrstvám se v posledních letech věnuje velká pozornost nejenom pro jejich mechanickou a chemickou odolnost, ale také pro jejich unikátní fotokatalytické vlastnosti, které lze potenciálně využít pro zlepšení životního prostředí. Tyto vrstvy lze použít například k čištění vody. Další využití může být pro samočisticí, samosterilizující materiály. Tyto vrstvy vykazují rozklad mikrobů a virů, proto použitelnost těchto vrstev je i v lékařství a podobných oborech [2].

Při běžné lékařské praxi se všechny pomůcky po použití na jednom pacientovi znečistí různými látkami a organizmy. Aby se tyto potenciálně nebezpečné látky a organizmy nepřenášely na jiné pacienty při opětovném použití nástrojů, je potřebné je po použití sterilizovat.

V minulosti se nástroje dezinfikovaly vyvařením ve vodě. Dnes se běžně nástroje dezinfikují pomocí téměř 200°C horké páry. Další alternativou na zabíjení choroboplodných zárodků na lékařských

nástrojích je použití plazmatu. Několik set stupňů horký, ionizovaný plyn působí zhoubně na všechny živé mikroorganismy. Další aplikací v medicíně je povrchová úprava nástrojů a nanášení speciálních tenkých vrstev na nástroje se specifickými, např. inhibičními vlastnostmi [1].

Byly provedeny studie o působení těchto vrstev na rakovinné nádory. Zde je jako nosič oxidu titanu použitý mikroskopické barvivo, kde každé zrníčko je na povrchu opatřeno tenkou vrstvou oxidu titaničitého. Toto barvivo je vychytáváno nádorovou tkání. Poté je rakovinný nádor ozářen UV zářením a tím dojde k usmrcení rakovinových buněk, aniž by byla poškozena okolní zdravá tkáň.

Další možností, kde použít oxidy titanu, je pro fotokatalytické čištění vzduchu – dezodorace a odstranění znečištění. Jednou z nejvýraznějších vlastností fotokatalyzátoru TiO_2 je jeho silný destruktivní neboli rozkladný účinek, jehož podstatou je oxidační proces. Tento proces lze využít i při snižování emisí vypouštěných z velkých podniků. Podobným použitím se nechá použít i síto proti cigaretovému kouři či filtry. Filtry se mohou vyrobit dvěma způsoby. Buď použít oxid titanu už při výrobě filtračního papíru (přímísením do papírové drtě), či po výrobě filtračního papíru nanést tenkou vrstvou oxidu titaničitého.

2 Teoretická část

2.1 Plazmové výboje

Nejběžnějšími stavy hmoty jsou pevné látky, kapaliny a plyny. Vlastnosti látek v pevném, kapalném a plynném skupenství byly také proto nejdříve prozkoumány. Kromě těchto tří skupenství existuje ještě čtvrté skupenství hmoty – plazma, které se na zemi vyskytuje jen výjimečně [3].

Odhaduje se, že asi 99% hmoty ve vesmíru je v plazmatickém stavu. Na zemi tento stav není běžný. K vytvoření a udržení plazmatu, v němž jsou atomy látek rozděleny na elektricky nabitě složky (elektrony a ionty), je v podmínkách na povrchu země nutné zahřát látku na vysokou teplotu nebo v ní vytvořit elektrický náboj [4].

Jednou z možností, jak vytvořit v plynu elektricky nabitě částice, je zahřívát prostor mezi elektrodami. Vysokou teplotou se původně elektroneutrální molekuly vzduchu štěpí na kladné ionty, záporné ionty a elektrony, které se účinkem elektrického pole mezi elektrodami začnou pohybovat k opačně nabitým elektrodám. Tak vznikne elektrický proud [5].

U většiny pevných látek je krystalová mříž vyplněna elektronovým plynem, který je degenerován. Se stoupající teplotou při stálém tlaku se pevná látka mění na kapalnou, kapalná na páru a při stálé se zvětšující teplotě konečně plyn. V zahřívaném plynu nastává nejprve disociace a později tepelná ionizace. Z neutrálních částic vznikají záporně a kladně nabitě částice. Neutrální plyn se mění na kvazineutrální plazma, kdy v jednotce objemu je stejný počet záporně nabitých a stejný počet kladně nabitých částic. Výsledný prostorový náboj je tedy nulový. Je-li plazma dostatečně horké, může existovat i při velmi vysokých tlacích. Tak tomu je u hvězd, v jejichž nitru jsou vysoké teploty a tlaky. Ionizace je při tom úplná, mnohdy neexistují ani vyšší prvky, plazma je tvořeno jen elektrony a protony (a neutrony) [6].

Přechod od plynu k plazmatu je pozvolný. Teprve při teplotě asi okolo 10^5 K jsou srážky mezi částicemi tak prudké, že se neutrální atomy v plazmatu vůbec neudrží a plazma se stává plně ionizovaným [4].

Charakter samostatného výboje v plynech závisí na chemickém složení plynu, jeho teplotě a tlaku, na kvalitě elektrod a jejich vzájemné vzdálenosti a na dalších parametrech vnějšího obvodu. Samostatný elektrický výboj v plynech bývá doprovázen světelnými efekty [7].

2.1.1 Plazma za sníženého tlaku

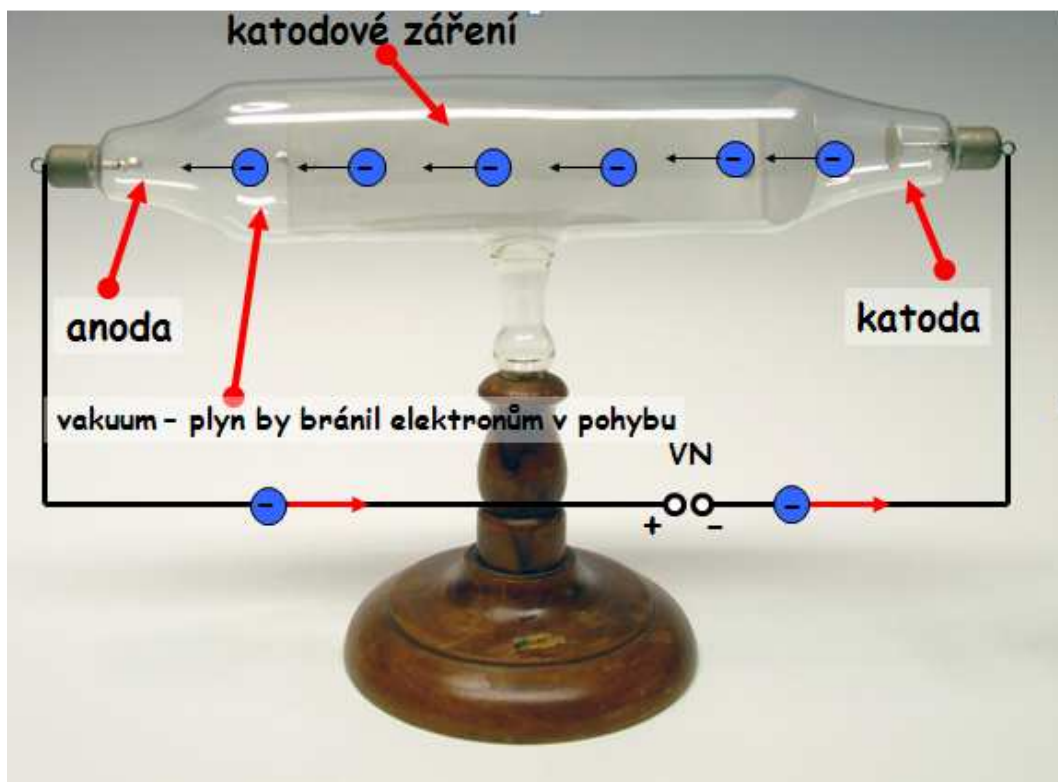
Samostatný elektrický výboj může vzniknout v plynu i za sníženého tlaku. Podmínky pro vznik samostatného elektrického výboje se zlepší prodloužením doby mezi srážkami iontů a elektronů s molekulami plynů. Částice tak mohou získat vyšší rychlost a zvýšit svou ionizační schopnost. Ovšem vzhledem k omezenému množství srážek dosahují tyto výboje nízký stupeň ionizace.

Při poklesu tlaku plynu v trubici (stovky až desítky Pa), vznikne v trubici doutnavý výboj. Tohoto výboje se využívá např. v doutnavkách. Jsou to krátké výbojky plněné neonem při tlaku asi 1 kPa. Zápalné napětí bývá v doutnavkách 80 V až 150 V. Při značném snížení tlaku ve výbojové trubici (méně než 2 Pa) a dostatečně vysokém napětí na elektrodách (řádově 104 V) nepozorujeme uvnitř trubice žádné světlo, ale výrazné žlutozelené světélkování skla trubice v místech proti katodě. To je způsobeno proudem elektronů, které se při těchto podmínkách uvolňují přímo z kovu katody po dopadu kladných iontů. Jev nazýváme emisi elektronů. Volné elektrony jsou urychlovány elektrickým polem a tvoří katodové záření [7].

Tok elektronů emitovaných z katody ve vyčerpané výbojové trubici nazýváme **katodové záření**.

Katodové záření (paprsky) je tok elektronů emitovaných z katody výbojky při velmi nízkém tlaku (řádově 1 Pa a méně) a vysokém napětí na

elektrodách (řádově 10 000V). Při interakci tohoto záření s látkami se energie elektronů mění na jiné formy – mechanickou, vnitřní, energii elektromagnetického záření apod. [1].

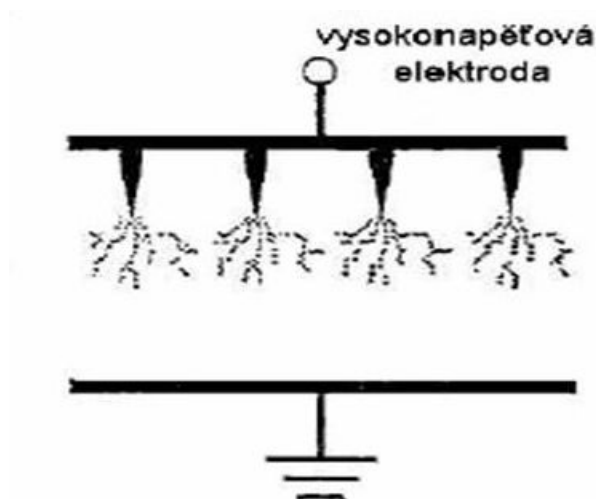


Obr. 1: Katodové záření [11]

2.1.2 Plazma za atmosférického tlaku

Za atmosférického tlaku mohou nastat čtyři druhy samostatného výboje. Jiskrový výboj, Obloukový výboj, Doutnavý výboj a Koróna.

Korónový výboj - vzniká při atmosférickém tlaku. Důležitou podmínkou vzniku tohoto výboje je nehomogenní elektrické pole. Koróna nepotřebuje ke své existenci žádný vnější zdroj nosičů nábojů – je tedy samostatným výbojem. Světelné jevy provázející korónový výboj nastanou na elektrodách, jestliže jsou jejich poloměry dostatečně malé a napětí mezi nimi dostatečně velké.



Obr. 2: Korónový výboj [7]

Jiskrový výboj vzniká z korónového výboje, když napětí na elektrodách překoná hodnotu průrazného napětí. Má vzhled jasně se klikatých a rozvětřujících se tenkých nitek, které vznikají na elektrodách nebo v prostoru mezi elektrodami. Dochází v tomto výboji k tepelné ionizaci. Ohřevem se rozpíná okolní plyn, v němž vzniká jiskra, a tím způsobuje různé akustické jevy (praskání, hučení). Příkladem jiskrového výboje v přírodě je blesk.



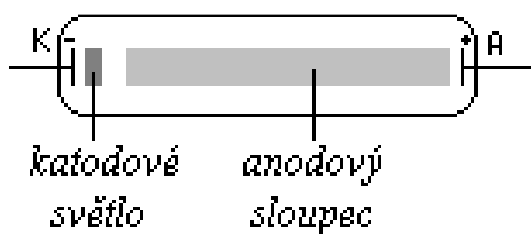
Obr. 3: Jiskrový výboj [1]

Obloukový výboj je samostatný výboj vznikající za atmosférického nebo zvýšeného tlaku. Hlavními znaky obloukového výboje jsou, vysoká teplota katody, velká proudová hustota v okolí katody. Velký proud protékající výbojem a intenzivní vyřazování světla ve výbojové z trajektorie. Při vzniku tohoto výboje dochází ke generaci nabitých částic lavinovým způsobem. Vysoké teploty elektrod při obloukovém výboji se využívají především při obloukovém svařování a v tavících pecích.



Obr. 4: Obloukový výboj [9]

Doutnavý výboj je samostatný výboj vznikající ve výbojové trubici se studenou katodou, jejíž náplň má atmosférický tlak či nižší tlak. Výboj vzniká při dostatečně vysokém napětí, kterému se říká zápalné napětí. Typické oblasti doutnavého výboje jsou: katodová oblast, kladný sloupec doutnavého výboje a anodová oblast. Příkladem využití doutnavého výboje je dnes běžně užívaná reklamní výbojka. Jiným příkladem užití výboje je zářivka.



Obr. 5: Doutnavý výboj [10]

2.2 Základy fotokatalýzy

Pojem fotokatalýza vychází z názvu pro chemickou katalýzu. Předpona foto vyjadřuje předpoklad současného působení záření, hlavně některé části světelného spektra. Více viz kapitola 5.

Fotokatalýzou se tudíž nazývá proces urychlení některých chemických reakcí za působení vhodného katalyzátoru a záření. Základním principem fotokatalýzy je vytvoření oddělených elektrických center v katalyzátoru účinkem světla a využití těchto center pro následné chemické reakce. Na záporném centru dochází k redukci, na kladném centru dochází k vysoce účinné oxidaci. Hlavní a nejpravděpodobnější reakcí je ale opětovné sloučení obou center a degradace světelné energie na teplo [2].

Oxid titaničitý TiO_2 má schopnost rozkládat organické a jiné látky působením UV záření (světlo o vlnové délce 388nm). Tento proces se nazývá *fotokatalýza* a oxid titaničitý fotokatalyzátor. Dále bylo zjištěno, že působením UV záření se oxid titaničitý chová jako superhydrofilní (viz. Kapitola 5.3) [7].

Jednou z nejdůležitějších fotokatalytických reakcí v přírodě je fotosyntéza. Jedná se o biochemický proces, při kterém je přeměněna přijatá energie světelného záření na energii chemických vazeb. Tento proces je velmi složitý a dodnes se lidstvu ještě nepovedlo zodpovědět všechny otázky týkající se tohoto procesu.

2.2.1. Základní podmínky fotokatalýzy

Princip spočívá v reakci TiO_2 s ultrafialovým zářením, které je součástí slunečního záření. TiO_2 funguje jako polovodič, který je chemicky aktivován UV zářením, které je součástí denního světla. Povrchy opatřené touto vrstvou rozkládají nečistoty, chemikálie, toxické plyny, bakterie a jiné organické látky. Navíc kromě fotokatalytických vlastností vykazuje povrch oxidu titaničitého superhydrofilní vlastnosti (viz. Kapitola 5.3), což

znamená, že nečistoty z povrchu lze snadno odstranit vodou. Po oplachu se na této vrstvě netvoří vodní kapky, ale tenká průhledná vrstva.

Počátek reakce je započat po dopadu slunečního záření na fotokatalyzátor o dostatečné energii. Fotokatalyzátor absorbuje kvantum (elementární množství) záření, čímž vznikne pár elektron-díra. U vodivých materiálů by ihned nastala rekombinace, ovšem u polovodičů je situace jiná, pár elektron-díra existuje delší dobu. Pokud je na povrchu katalyzátoru absorbována vrstva molekuly vody a jsou-li tyto molekuly zoxidovány děrami, vytváří se hydroxylové radikály. Ty mají vysoký oxidační potenciál, díky čemuž pak mohou reagovat s organickými sloučeninami za vzniku volných radikálů [8].

Proces fotokatalýzy je inicializován absorpcí fotonů polovodičem. Pohlcení energie fotonu má za následek přechod elektronu ze základního do vyššího – excitovaného elektronového stavu. Pravděpodobnost přechodu elektronu do excitovaného stavu popisuje kvantová mechanika. Takový přechod se uskuteční pouze v případě, bude-li mít foton energii E rovnou rozdílu energií mezi počáteční a koncovou hladinou energie elektronu [5].

2.3. Oxid titaničitý TiO_2

Titan, chemická značka Ti, (*lat. Titanium*) je šedý až stříbřitě bílý, lehký kov, poměrně hojně zastoupený v zemské kůře (sedmé místo). Je poměrně tvrdý a mimořádně odolný proti korozi. Hlavní uplatnění nalézá jako složka různých slitin a protikorozních ochranných vrstev, ve formě chemických sloučenin slouží často jako složka barevných pigmentů [12].

Prakticky nejvýznamnější sloučeninou titanu je oxid titaničitý (TiO_2). Jedná se o velmi stabilní sloučeninu s teplotou tání 1870°C , která se v přírodě nachází ve třech krystalických modifikacích, kterým odpovídají 3 různé minerály – rutil, anatas, brookit [1].

Oxid titaničitý má osm změn - kromě rutilu, anatasu a brookitu existují ještě tři metastabilní formy vyráběné synteticky a dvě vysokotlaké formy [18].



Obr. 6: Anatas [14]



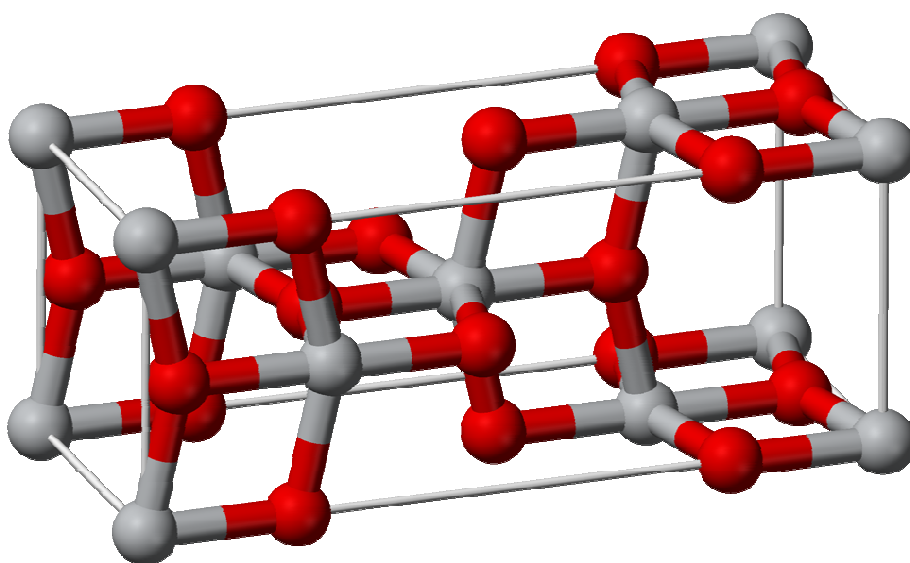
Obr. 7: Brookit [15]



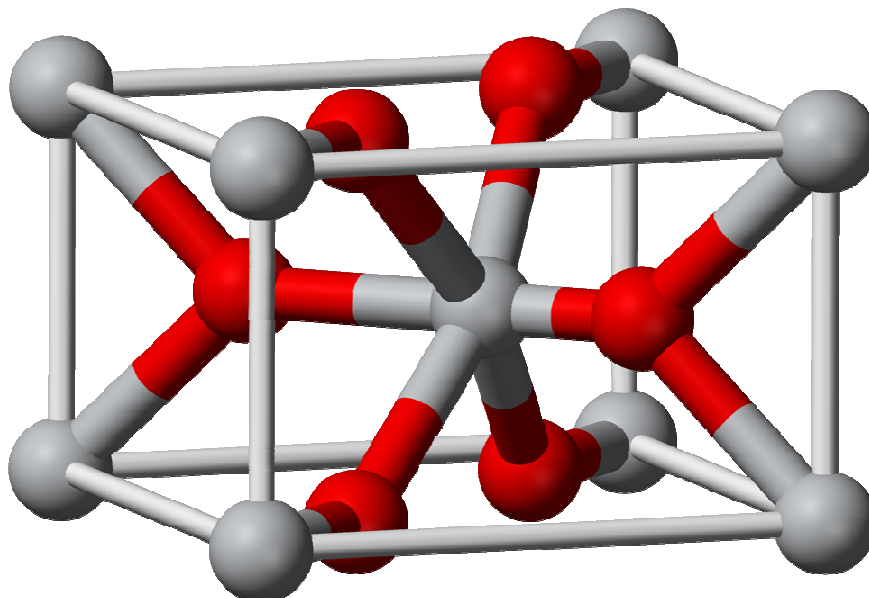
Obr. 8: Rutil [13]

2.3.1 Krystalografie TiO_2

Pro fotokatalytické účinky se obvykle používají dvě základní krystalové struktury TiO_2 : Rutil a anatas. Nejvyšší fotokatalytickou aktivitu vykazuje anatas. Obě modifikace, jak rutil, tak anatas, mají tetragonální mřížku a základním stavebním kamenem je atom titanu obklopený 6 atomy kyslíku, které tvoří oktaedry. Vzdálenosti atomu jsou v každé modifikaci různé. Vzdálenosti atomu titanu jsou v anatasu větší než v rutilu. Zatím co u vzdáleností titanu a kyslíku je to přesně obráceně.



Obr. 9: Krystalová struktura anatasu
(Červené jsou atomy kyslíku a šedé atomy titanu) [16]



Obr. 10: Krystalová struktura rutilu
(Červené jsou atomy kyslíku a šedé atomy titanu) [17]

2.3.2 Vlastnosti tenkých vrstev oxidu titanu

Nejvýznamnějšími vlastnostmi tenkých vrstev oxidu titanu TiO_x , jsou:

1. vysoká tvrdost spojená s poměrně nízkou křehkostí,
2. vynikající odolnost proti otěru,
3. vynikající odolnost proti korozi,
4. nízký koeficient tření,
5. chemická inertnost,
6. možnost vytvářet nestechiometrických sloučenin v širokém rozsahu,
7. polovodičová vodivost,
8. selektivní optické vlastnosti - transmise ve viditelné oblasti a reflexe v infračervené oblasti spektra,
9. transparentní hnědá až černohnědá barva s odstíny regulovatelnými stechiometrií x
10. fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita [27]

Více o využitelnosti těchto vlastností viz. Kapitola 5.

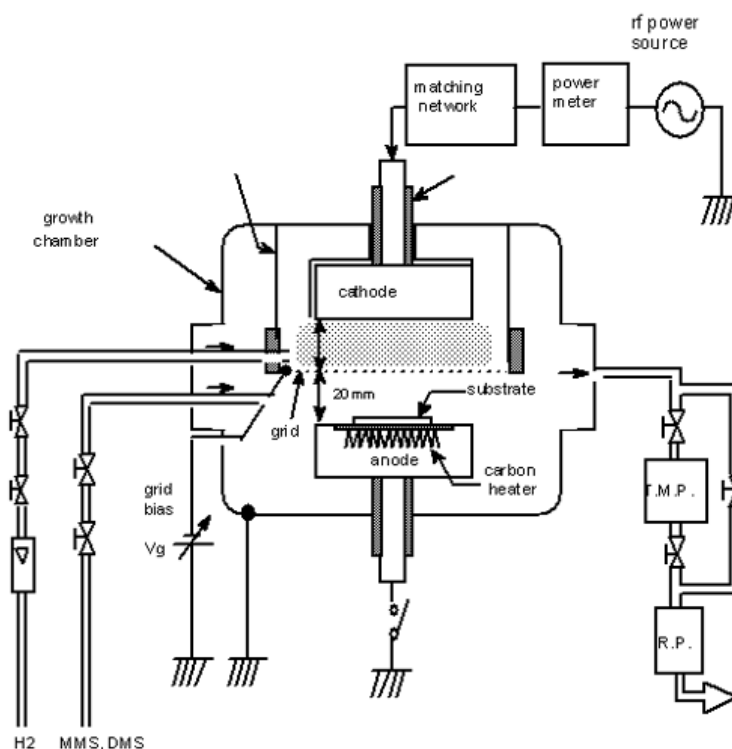
3. Využití plazmy pro nanášení tenkých vrstev

Plazmové výboje slouží také k depozici tenkých vrstev. Technologie založené na využití plazmových výbojů nacházejí v současné době stále větší uplatnění v průmyslové sféře, a to od procesů využívajících horké plazmy až k procesům pracujícím s tzv. studenou plazmou. Díky teplotě srovnatelné s pokojovou je možné využívat i tepelně citlivé materiály, jako jsou např. plasty. Velkou nevýhodou těchto technologií je nutnost vakuového zařízení, které výrazně zvyšuje náklady. Tento nedostatek odpadá u studených výbojů za atmosférického tlaku. V následující části je uveden stručný přehled nejčastějších metod využívajících plazmatu pro depozice tenkých vrstev [19].

3.1 Druhy nanášení tenkých vrstev pomocí plazmatu

Nejčastější metody používané pro nanášení tenkých vrstev pomocí plazmatu jsou: elektrolytické nanášení, nátěry a nástřiky. Sol-gel, PVD, CVD, PECVD. *Tyto metody se rozlišují na „suché“ a „mokrý“.* Mezi suché metody patří CVD (Chemická depozice z plynné fáze), PVD (Fyzikální metoda depozice z plynné fáze), PECVD (Plazmochemická depozice z plynné fáze). Mezi mokré metody patří obloukové nanášení, nátěry a nástřiky a Sol-gel.

CVD – patří mezi nejstarší a nejlépe propracovanou depozici z plynné fáze. Je založena na principu vytváření povlaku na substrátu reakcí chemických sloučenin přiváděných k jeho povrchu v plynném stavu při teplotě okolo 1000 °C. Jednou z největších předností této metody je difuzní charakter depozice umožňující povlakování tvarově složitých předmětů. Třebaže technologie CVD přípravy tenkých vrstev je dnes dobře propracována, její použití je značně omezeno vysokou teplotou přiváděného plynu. V řadě případů nelze metodu CVD použít, protože depoziční teplota u některých materiálů musí být nízká, aby nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu [2].



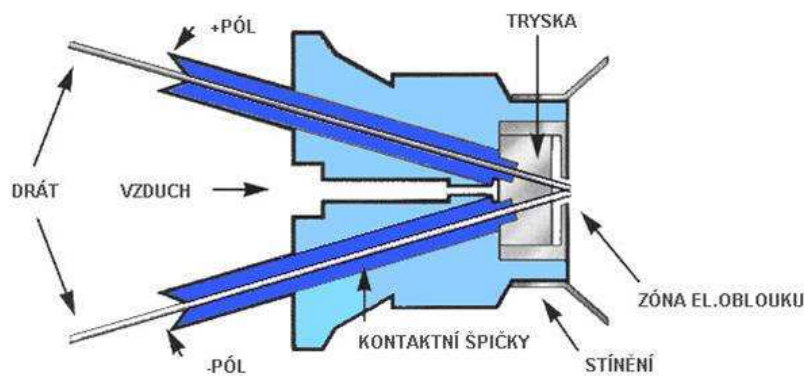
Obr. 11: Schematický obrázek CVD přístroje [20]

PVD – tato metoda je charakteristická nízkými pracovními teplotami. Tato metoda byla původně vyvinuta pro povlakování nástrojů z rychlořezných ocelí. V současné době je ve velkém rozsahu používána i u břitových destiček ze slinutých karbidů, určených pro přerušovaný řez. Tato metoda vyžaduje mnohem důkladnější přípravu povrchu vzorku před povlakováním (odmašťování, čištění, sušení). K dalším nevýhodám patří velmi tenká vrstva (kolem $5\mu\text{m}$). Fyzikální proces povlakování probíhá ve středním až vysokém vakuu, tj. při tlaku pod 1 Pa. Tato metoda používá tři způsoby namáčení vrstvy napařování, napařování a iontová implantace. K nevýhodám všech výše uvedených metod PVD patří relativně složitý vakuový systém a požadavek pohybovat povlakovanými předměty, aby bylo zaručeno rovnoměrné ukládání povlaku po celém jejich povrchu [7].

PECVD - je kombinací chemických a fyzikálních procesů, jedná se v podstatě o přechod mezi CVD a PVD. Tato metoda je založena na rozkladu definované směsi par prekurzoru a plynů pomocí plazmového výboje. Na následné reakci vzniklých radikálů a dalších částic na povrchu povlakovaného substrátu za vzniku požadované tenké vrstvy. V

plazmovém výboji dochází k molekulární excitaci jednotlivých komponent pracovní směsi. Největší výhodou této metody je nízký ohřev povlakovaného substrátu pod teplotu okolo 650°C. Díky tomu, že proces probíhá při nižší teplotě než u CVD, můžeme pro depozici použít i substráty s nízkou teplotou tání, např. hliník nebo organické polymery. Díky nízké teplotě depozice je potlačen vliv rozdílné tepelné roztažnosti substrátu a filmu. Při nízké teplotě vznikají amorfni nebo polykrystalické vrstvy, které mají často velmi výhodné vlastnosti [2], [7].

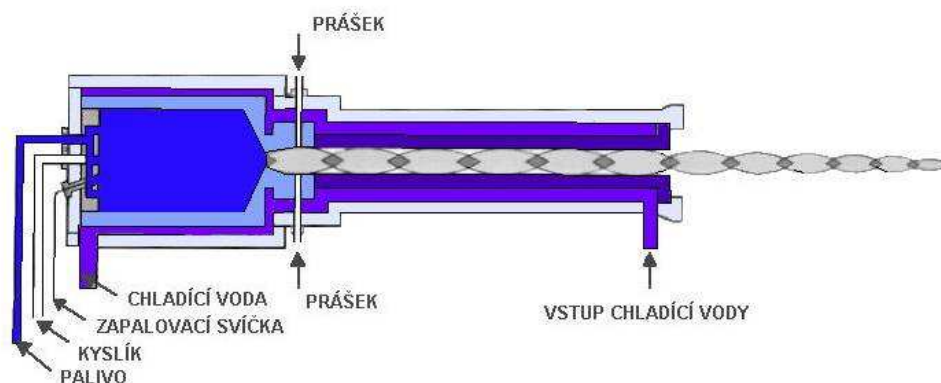
Obloukové nanášení - Tato technologie je založena na natavování vodivých materiálů teplem pomocí elektrického oblouku, který hoří mezi dvěma vodivými materiály stejného nebo rozdílného složení. Jedná se spíše o žárový nástřik elektrickým obloukem. K tomu, aby došlo k rozprášení nataveného přídavného materiálu, se používá čistý vzduch zbavený vlhkosti a stlačený na 0,4-0,6MPa. Stlačený vzduch udělí roztaveným částicím značnou rychlost, což ovlivňuje výslednou kvalitu nanášených vrstev.



Obr. 12: Schéma žárového nástřiku elektrickým obloukem [21]

Nátěry a nástřiky - Způsob nanášení pomocí nástřiků se podobá obloukovému, rozdíl spočívá ve vyšší teplotě. Při plazmovém stříkání je výboj v kontaktu s plazmovým plynem. Fotokatalytické vrstvy jsou často nanášeny z výchozích disperzí práškového TiO_2 s pojivem například tiskařskými metodami. Mají výhodu dobré reprodukovatelnosti, zpravidla

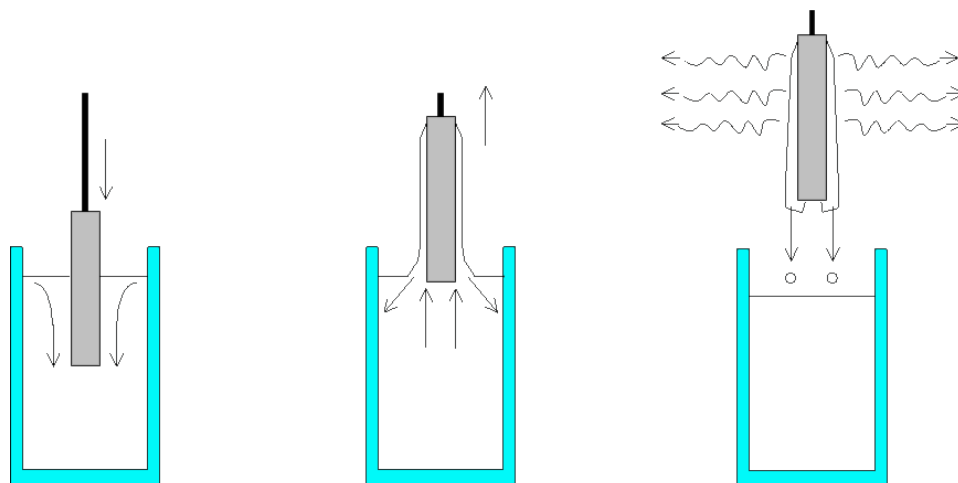
ale zatím vyžadují další úpravu nanesené vrstvy, především tloušťku výsledné vrstvy [7].



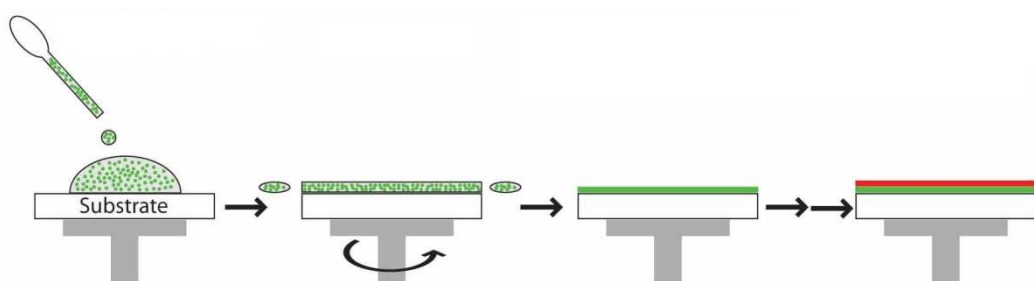
Obr. 13: Schéma HP/HVOF nástřiků [22]

Sol-gel - Pod pojmem „sol-gel“ rozumíme skupinu postupů přípravy oxidických a dalších keramických materiálů, jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování jejich homogenity. Tato typicky chemická metoda umožňuje jednoduchým postupem bez nutnosti velmi nákladných vakuových zařízení připravovat široké spektrum tenkých vrstev. Tyto vrstvy mohou mít velmi rozdílné chemické složení včetně materiálů, které jinými metodami připravit nelze či velmi obtížně [2].

Pro nanášení solu na substráty se používá řada technik, jejichž výběr je dán hlavně velikostí a tvarem substrátu a technologickými požadavky. Pro výzkum i praxi se používají hlavně techniky vytahování (dip-coating) a odstřeďování (spin-coating). Metoda sol-gel zajišťuje vysokou homogenitu připravených materiálů s dosažením vysoké čistoty a přesného složení. Nevýhodou této technologie je však poměrně vysoká teplota konečného zpracování, což omezuje možnosti výběru substrátu.



Obr. 13: Etapy procesu dip-coating [23]



Obr. 14: Etapy procesu spin-coating [24]

3.2 Plazmové výboje pro depozici tenkých vrstev

Technologie založené na využití plazmových výbojů nalézají v současné době stále větší uplatnění v průmyslu, a to od procesů využívajících horké plazmy až k procesům pracujících se „studenou“ plazmou.

Depozice vrstev se provádí jako finální operace na hotovém již tepelně zpracovaném substrátu. Pro dobré adhezní vlastnosti musí být povrch substrátu před depozicí kovově čistý. Před samotnou depozicí je nutné očistit povrch od organických a anorganických nečistot. Při použití chemického čištění je nutné u všech technologií depozice mechanicky očistit povrch od makronečistot [25].

Podstata plazmového zpracování spočívá ve vytváření aktivních částic (ionty, excitované atomy, ...) průchodem plynu plazmovým výbojem. Tyto částice mohou například vytvářet vrstvy, vyvolávat chemické reakce nebo se jich aktivně účastnit. Pomoci plazmových výbojů lze také zbavovat povrch různých nečistot [2].

Pro depozice tenkých vrstev při relativně nízkých teplotách umožňujících použití velkého množství substrátů se tedy používají nízkotlaké a atmosférické plazmové výboje. Mezi nízkotlaké plazmové výboje patří: Stejnosměrný výboj – DC, Radiofrekvenční výboj – RF a Mikrovlnný výboj – MW. Mezi atmosférické plazmové výboje patří: Korónový výboj, Dielektrický bariérový výboj (DBD - Dielectric Barrier Discharge), Atmosférický doutnavý výboj (BTD - Barrier atmospheric torch discharge), Filamentární dielektrický bariérový výboj.

Dielektrický bariérový výboj byl používán pro depozice TiO_2 vrstev v této práci, a proto se mu budu věnovat i v teoretické části.

3.2.1 Dielektrický bariérový výboj – DBD

Dielektrický bariérový výboj (DBD - dielectric barrier discharge) je výboj buzený v prostoru mezi výbojovými elektrodami, z nichž alespoň jedna z nich je pokryta dielektrickou vrstvou. Tento typ výboje je tedy buzen střídavým nebo pulzním napětím. Dielektrický bariérový výboj je velmi krátce trvající výboj (typicky v řádu desítek ns). Dielektrický bariérový výboj je používán jako zdroj nízkoteplotního nerovnovážného plazmatu. Dielektrický bariérový výboj může být buzen v širokém rozsahu tlaků. V průběhu výboje dochází k ukládání náboje na povrchu dielektrické bariéry, což má za následek zmenšení elektrického pole ve výbojovém prostoru a spolu s limitovaným množstvím přeneseného náboje vede k zániku výboje [26].

Pro nanášení tenkých vrstev je vcelku zbytečná vysoká teplota, navíc při depozici nízkoteplotních materiálů (např. plasty), je tato teplota nežádoucí (tepelná degradace základního materiálu). Z tohoto důvodu je

lepší studený výboj, který dosahuje teploty kolem 60 °C, což je vhodné pro všechny druhy plastů.

Samotný výboj je tvořen mnohými nezávislými mikrovýboji, které si lze představit jako plazmové kanálky. Charakter těchto plazmových kanálků se podobá doutnavému výboji. Vždy vzniknou tehdy, když intenzita elektrického pole dosáhne průrazného napětí. V oblasti mikrovýboje dochází k hromadění povrchového náboje. To způsobí lokální pokles intenzity, což se projeví zhasnutím tohoto výboje. Další mikrovýboj už na stejném místě vzniknout nemůže. Z tohoto důvodu je nutné využít střídavého zdroje napětí, kde dochází ke změně polarit napětí s každou půlvlnou. Po obrácení polarit nahromaděný povrchový náboj z předchozího výboje naopak zvyšuje lokální intenzitu el. pole a dojde ke vzniku mikrovýboje, což je důvod proč tyto výboje vznikají na stejných místech. Celý tento proces se opakuje [7].

Znamená to tedy, že čím větší bude frekvence střídavého napětí, bude se výboj podobat elektrickému výboji, jako kdybychom použily zdroj stejnosměrného napětí s tím rozdílem, že teplota bude daleko nižší, což je dáno nižší ionizací a také zhasínáním výboje a opětovným zapálením. Celý proces probíhá za atmosférického tlaku, což je další výhoda oproti výše zmiňovaným metodám, protože se nemusí používat drahé vakuové zařízení, které zvyšuje náklady celého procesu.

Povrch vzorku interaguje s plazmatem pouze do hloubky několika desítek nm a dojde tedy pouze ke změně vlastností povrchu, ale všechny ostatní charakteristiky materiálu zůstanou zachovány. Doba trvání mikrovýboje se pohybuje řádově v desítkách nanosekund a jeho průměr je kolem 0,1mm [8].

Nevýhodou výboje za atmosférických podmínek je, že tyto podmínky pro vytvoření vrstvy na substrátu nejsou konstantní a závisí na složení atmosféry, které je proměnné (vlhkost, teplota, tlak, ...). Podle vzájemného uspořádání elektrod a dielektrické bariéry rozdělujeme Dielektrický bariérový výboj na dva základní typy. Na plošný výboj (SD - Surface discharge) a objemový výboj (VD - Volume discharge).

Plošný výboj (SD) - Výbojové elektrody mají tvar úzkých pásků a jsou zcela obklopeny dielektrickou bariérou. Výboj hoří jen na povrchu dielektrické bariéry, protože uvnitř dielektrika velikost elektrické intenzity nestačí k zapálení výboje, naopak nad povrchem je intenzita dostatečná k tomu, aby se v plynu vybudil výboj. Výhodou plošného výboje je, že generovaná plazma není v přímém styku s kovovými elektrodami a nedochází k jejich poškození [8].

Objemový výboj (VD) - U této modifikace probíhá výboj mezi dvěma elektrodami, kde na minimálně jedné z nich umístíme dielektrickou bariéru. Výboj mezi jednotlivými elektrodami může probíhat vertikálně nebo horizontálně. Jako dielektrikum se používá korundová destička Al_2O_3 , kterou jsem také použil ve své práci. Tento typ výboje byl využit k depozici vrstev v experimentální části mé diplomové práce.

4. Vlastnosti tenkých vrstev

4.1 Mikrostruktura tenkých vrstev

Mikrostruktura tenkých vrstev v podstatě rozhoduje o výsledných fyzikálních a mechanických vlastnostech vytvářených vrstev. Experimenty ukazují, že například elektrické a mechanické vlastnosti tenkých vrstev velice závisí na mikrostruktuře tenké vrstvy. Póry mezi krystalitami výrazně zvyšují elektrický odpor a snižují tvrdost vrstvy. Rovněž zvyšující se rozměry krystalitů snižují tvrdost vrstvy. Naopak extrémně tvrdé vrstvy mají velmi jemnou strukturu, nebo strukturu s vysokou hustotou defektů.

Vznik značně rozdílných struktur tenkých vrstev vytvářených za různých depozičních podmínek přímo souvisí se změnami mechanismu růstu vrstev při změně depozičních podmínek. Mechanismus růstu vrstev úzce souvisí s typem povrchových procesů probíhajících uvnitř vytvářené vrstvy. O tom jaké procesy (povrchové, či objemové) při vytváření vrstvy dominují, rozhoduje nejen teplota substrátu T_s , ale také energie dodaná na substrát a vytvářenou vrstvu kondenzujícími částicemi.

4.2 Metody hodnocení TiO_2 vrstev

4.2.1 Testy fotokatalytických vlastností

Dle našich znalostí není doposud sjednocena metodika testování fotokatalytických vlastností materiálů. Vzniká tak bohužel, do jisté míry, dezorientace v posuzování fotokatalytické účinnosti jednotlivých materiálů z různých laboratoří. V této práci byla snaha o použití metod co nejlépe charakterizujících fotokatalytické vlastnosti TiO_2 vrstev. Hlavní metodou byla použita metodika rozkladu AO7 fotokatalytickými TiO_2 vrstvami.

4.2.2 Metodika rozkladu AO7 fotokatalytickými TiO_2 vrstvami

Skleněný substrát s testovanou vrstvou byl vložen do 25ml AO7 umístěn na elektromagnetickou míchačku a ozářen UV-A zářivkou (Philips

TLD 15W/05 s maximální intenzitou při 365nm). Zdroj UV byl umístěn 100mm nad vzorkem a pracovní teplota byla 32°C. Kinetika fotokatalytického rozkladu byla hodnocena ze změny koncentrace AO7 [2].



Obr. 15: Zařízení pro testování metodiku rozkladu AO7

4.2.3 Mikroskopie atomárních sil AFM

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscope – AFM) byla použita pro zobrazení morfologie povrchu TiO_2 vrstev. Metoda AFM využívá odpuzivých či přitažlivých meziatomárních sil, které působí mezi atomy vzorku a hrotu.

Mikroskopie atomárních sil má dva základní režimy měření. První je bezkontaktní mód. Detekují se pouze přitažlivé síly. Tento mód má další dva způsoby s konstantní výškou od stolku nebo s konstantní silou. Druhý je kontaktní mód.

S konstantní výškou je udržovaná určitá hodnota výšky a měří se ohnutí nosníku. S konstantní silou se udržuje konstantní ohnutí nosníku a posunuje se vzorkem ve směru osy z. Tato modifikace je častěji používána, protože se vyvarujeme závislosti prohnutí na kapilárních silách a pružnosti nosníku. Tento způsob je ovšem pomalejší.

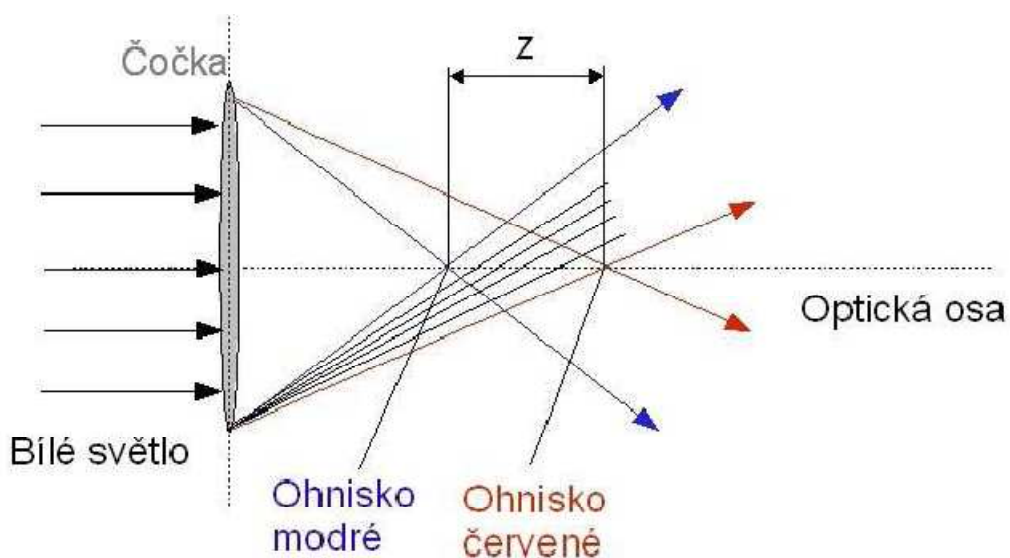


Obr. 16: MicroProf (AFM+CWL)

4.2.4 Optická profilometrie

Nejčastěji se tloušťka vrstev měří na základě přechodu vzniklého maskování substrátu krycím sklíčkem pomocí optického CWL senzoru (je integrován spolu s AFM v jednom přístroji).

Tento optický senzor funguje na principu optické aberace čočky a je znázorněna na obrázku Obr. 17. Díky chromatické vadě čočky dojde po průchodu „bílého“ světla k lomu paprsků s různými vlnovými délkami do různých ohniskových vzdáleností. Senzor 52 vyhodnocuje profil vzorku v souřadnici z na základě zjišťování vlnové délky zpětně odražených paprsků od povrchu vzorku. Pracuje v rozsahu osy z 0 až 300 μm s rozlišením 10nm a v osách x, y v rozsahu až 100 x 100 μm s rozlišením 1 μm [2].



Obr. 17: Princip optického profilometru [2]

5. Využití vrstev na bázi oxidu titanu

Oxid titaničitý je jedním z nejzákladnějších materiálů v našem denním životě. Je široce používán v rozmanitých barvách, kosmetických přípravcích a potravinových doplňcích. Roční spotřeba oxidu titaničitého ve světě překračuje čtyři miliony tun (údaj z roku 2009) [27].

Nově syntetizované materiály na bázi TiO_2 mohou mít oproti běžné titanové bělobě unikátní vlastnosti. V Ústavu anorganické chemie AV ČR, byly vyvinuty originální syntetické postupy, které vedou k rozmanitým nanostrukturním formám TiO_2 . Ukázalo se, že morfologické parametry těchto produktů, jako jsou tvar a velikost částic, včetně rozptýlu těchto parametrů významně ovlivňují jejich výsledné vlastnosti. Nejzajímavějšími formami TiO_2 jsou sférické, tyčinkovité, destičkové, vřetenkovité, vláknité nebo mezoporézní částice [29].

Průmysloví analytici často zdůrazňují, že spotřeba oxidu titaničitého v zemi je úzce spjata s životní úrovní jejich obyvatel. Například v Japonsku vykazuje roční výroba oxidu titaničitého těsnou kladnou korelaci s hrubým národním produktem [27].

5.1 Fotokatalýza

Vědecké zkoumání fotokatalýzy začalo asi před 30 lety. Od té doby se směr výzkumu několikrát změnil. Jedním z pohledů, který se ukázal nejvýznamnějším, je aplikace fotokatalýzy při čištění životního prostředí. Doposud provedené studie prokázaly, že efektivní využití této technologie využívající sluneční energie může udržet naše životní prostředí čisté.

Fotokatalytická technologie je pro dnešní průmysl stále atraktivnější. Fotokatalýza je fotochemická reakce využívající jedné z možných forem kyslíčnicku titaničitého (TiO_2) jako fotokatalyzátoru. Fotokatalytické technologie využívají světelné energie zcela novým a odlišným způsobem. Fotokatalýza přispívá ke zlepšení životního prostředí. Dokonce se mluví o revoluci čištění světlem [30].

Využití fotokatalýzy v praxi:

- samočisticí a samosterilizující keramické obklady (může být nápomocný v léčebném procesu)
- čističky vzduchu pro průmyslové podniky, domácnosti
- klimatizace a samočisticí kryty světel tunelů
- antibakteriální papír
- technologie na čištění vod a kontaminované půdy
- samočisticí sklo do automobilů a výškových budov
- samočisticí karoserie automobilů
- Sterilní nástroje pro medicínu [30]

Pro praxi by to znamenalo, že např. stěny budov nebo vozovky natřené TiO_2 budou mít samočisticí schopnosti, protože denní světlo bude likvidovat prach, exhalace vozidel apod.

Princip spočívá v reakci TiO_2 s ultrafialovým zářením, které je součástí slunečního záření. TiO_2 funguje jako polovodič, který je chemicky aktivován UV zářením, které je součástí denního světla. Povrchy opatřené touto vrstvou rozkládají nečistoty, chemikálie, toxické plyny, bakterie a jiné organické látky. Navíc kromě fotokatalytických vlastností vykazuje povrch oxidu titaničitého superhydrofilní vlastnosti (téměř nulový kontaktní úhel), což znamená, že nečistoty z povrchu lze snadno omýt vodou a po oplachu se na něm netvoří vodní kapky, ale tenká průhledná vrstva.

O heterogenní fotokatalýzu se jedná, když katalyzátor a reagující látka nejsou v téže fázi. V případě fotokatalýzy na polovodičích je tudíž katalyzátorem pevná látka a vlastní reakční směs je v plynné nebo kapalně fázi.

Počátek reakce je započat po dopadu slunečního záření na fotokatalyzátor o dostatečné energii. Fotokatalyzátor absorbuje kvantum (elementární množství) záření, čímž vznikne pár elektron-díra. U vodivých materiálů by ihned nastala rekombinace, ovšem u polovodičů je situace jiná, pár elektron-díra existuje delší dobu. Pokud je na povrchu katalyzátoru absorbována vrstva molekuly vody a jsou-li tyto molekuly

zoxidovány děrami, vytváří se hydroxylové radikály. Ty mají vysoký oxidační potenciál, díky čemuž pak mohou reagovat s organickými sloučeninami za vzniku volných radikálů [31].

Volný radikál je aktivní skupina atomů, která nemůže existovat samostatně a vyskytuje se jen ve sloučeninách. Tvoří nestabilní molekuly, které mají jeden nespárovaný elektron. Molekulární kyslík, jenž má také nespárované elektrony reaguje velmi ochotně s těmito radikály za vzniku organických peroxidových radikálů. Tyto radikály se poté účastní řetězových reakcí, které odbourávají organické sloučeniny až na oxid uhličitý a vodu. Zjednodušeně lze říci, že vzniklé aktivní radikály na sebe váží a rozkládají veškeré organické struktury a mikroorganismy obsažené v okolním vodném roztoku, popř. plynné fáze za vzniku neškodných minerálních produktů. V podstatě dojde ke vzniku jednoduchých anorganických sloučenin jako je voda, oxid uhličitý a příslušné minerální kyseliny [7].

5.2 Samočisticí, samosterilizující vlastnosti oxidy titanu

Seznam běžných předmětů, jež vyžadují odolnost vůči poskvěření a současně zachování lesku, je téměř nekonečný. V našem denním životě jsou např. stálým problémem skvrny a nánosy na záchodových mísách a mušlích. Zjistili jsme, že při aplikaci fotokatalytického povlaku na povrch keramiky zůstává záchodová mušle čistší. Kuchyně je další místo v domě, kde dochází k rychlému znečištění. Například mimořádně obtížné je čištění nánosu na lopatkách ventilátoru. Snadné odstranění této lepidivé vrstvy za pomoci pouhého vnitřního osvětlení místnosti je teoreticky možné. Skleněné a dlaždicové exteriéry mrakodrapů a vnější plochy karoserií našich aut je možné čistit snadněji. Ulpělá špína může být smyta deštěm nebo ostříkána vodou. Tím revoluční technologie zaujme velký počet uživatelů [27].

V případě sodnovápeného skla dochází při teplotě nad 300°C k jeho měknutí a ke zvýšení difúzi sodných iontů ze skla do vrstvy oxidu titaničitého. Následnou reakci vzniká sloučenina Na-Ti-O, která je

fotokatalyticky neaktivní. K odstranění tohoto problému je potřeba zabránit difuzi sodných iontů do povrchové vrstvy oxidu titaničitého. To je dosaženo naneseným tenké vrstvy mezivrstvou oxidu křemičitého, které zabraňuje difuzi iontů sodíku. To byl začátek vývoje průhledné skleněné desky, nyní nazývané „samočistící sklo“, protože špína a nečistota je z jeho povrchu snadno odstranitelná [27].

5.3 Superhydrofilnost

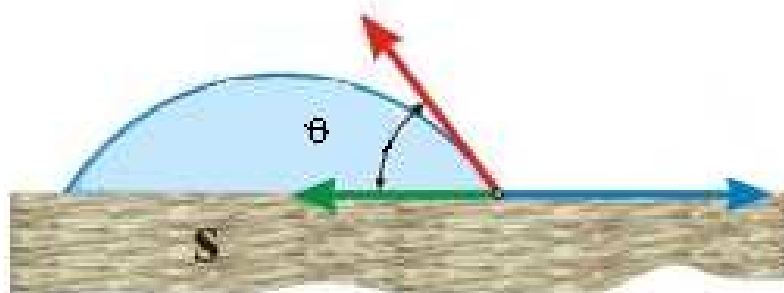
V našem denním životním prostředí bude povrch materiálu vodou do jistého stupně odpuzovat. Stupeň vodní odpudivosti látky může být vyjádřen hodnotami kontaktního uhlu vodní kapky (θ) s povrchem. Na skle nebo jiných anorganických materiálech má voda úhel smáčení v rozmezí 20 až 30°. Pro plasty je typický úhel smáčení 70 až 90°. Pro plasty odpuzující vodu, jako silikonové pryskyřice a fluoropryskyřice, může být úhel větší než 90°.

Nejsou známy téměř žádné látky, které by vykazovaly nižší úhel než 10°, s výjimkou některých látek absorbujících vodu a povrchů, jež byly aktivovány mýdlem nebo podobnými činidly. Tyto povrchy však tuto vlastnost neudrží dlouhodobě [27].

Tenký film, který je tvořen oxidem titaničitým jako fotokatalyzátorem a vhodnými aditivy, vykazuje počáteční úhel smáčení pro vodu jen několik desítek stupňů. Když je tento povrch vystaven UV světlu, úhel smáčení pro vodu se zmenšuje, tzn. voda má snahu rozprostřít se do plochy, místo aby se sbalila do kuliček. Nakonec dosáhne úhel smáčení téměř nuly stupňů. V tomto stupni je schopnost povrchu odpuzovat vodu nulová, tzn., jedná se o „superhydrofilnost“ [27].

Povrch udrží úhel smáčení několik málo stupňů pro vodu jeden nebo dva dny, i když není vystaven ultrafialovým paprskům. Potom se úhel smáčení pomalu začne zvětšovat a povrch se stává znovu hydrofobním. V tomto okamžiku může být superhydrofilnost obnovena jednoduše znovu vystavením povrchu UV světlu. Zkratka, tento typ fotokatalyzátoru je jedním známým praktickým superhydrofilním

materiálem, který vykazuje stabilní vlastnosti. Ty jsou dlouhodobé při opakovatelném osvětlení UV světlem [27].



Obr. 18: Určení úhlu smáčení [28]

5.4 Samočisticí efekt

Samočisticí efekt je založen na fotokatalyticky aktivovaném hydrofilním a antibakteriálním účinku oxidu titaničitého TiO_2 , kterým je v mikronové tloušťce pokryt povrch zasklení. Působením blízkého UV záření na povrchovou strukturu s TiO_2 je docíleno extrémní vysoké hydrofility povrchu, takže nejbližší déšť podplaví a následně odplaví veškeré, i velmi pevně uchycené nečistoty. Navíc přitom vznikají reaktivní peroxidické a hydroxylové radikály, které ničí bakterie a mikroorganismy [33].

5.5 Fotokatalitické čištění vody

Při čištění vody je suspenze TiO_2 rozptýlena ve vodě, která je následně vystavena slunečnímu záření. Při působení ultrafialového záření vlnových délek pod 380nm dochází ke vzniku vysoce reaktivních hydroxylových radikálů, které oxidují organické látky na oxid uhličitý a vodu. Voda se suspenzí prochází trubkami ze speciálního skla Schott, umístěnými v ohnisku parabolických zrcadel slunečních kolektorů. Dosavadním nedostatkem této technologie byl problém recyklace TiO_2 , která byla nyní úspěšně vyřešena. V komerčním závodě Hidrocen v Arganda del Rey u Madridu, kde plochou kolektoru 100m^2 , se detoxikuje

3m³/den kyanidových odpadních vod z metalurgické výroby pomocí suspenze TiO₂ [32].

6 Praktická část

6.1 Cíl praktické části

Cílem této diplomové práce bylo navrhnout a sestavit zařízení, na kterém by bylo možné nanášet experimentální povlaky TiO_2 v plochách větších než několik milimetrů s využitím atmosférického DBD (Dielectric Barrier Discharge). Práce navazuje na předchozí úspěšnou bakalářskou práci, jejímž cílem bylo nanést pilotní tenké vrstvy v atmosférickém DBD plazmatu. Práce je rozdělena do několika kroků.

V první fázi bylo nutné na základě výsledků z výše zmíněné bakalářské práce vypracovat návrh zařízení, které by umožňovalo velkoplošné nanášení vrstev. Další krok zahrnoval postavení tohoto zařízení a jeho uvedení do provozu.

Další fáze byla zaměřena na vývoj uspořádání a tvaru elektrod včetně optimalizace přívodu par prekurzoru a také procesních parametrů např.: teplota vypařovaného prekurzoru, doba expozice, rychlost expozice, vzdálenost elektrod, tlak argonu, tvar a velikost elektrod atd.

V závěrečné fázi byly na tomto zařízení nanесeny vrstvy a vyhodnoceny jejich vlastnosti. Hodnocení vlastností bylo provedeno s ohledem na možnosti laboratoře povrchových technologií. Vyhodnocena byla fotokatalytická aktivita rozkladem AO7, morfologie povrchu metodou AFM a tloušťka vrstvy metodou CWL. Celá praktická část byla prováděna na Fakultě strojní Technické univerzity v Liberci na Katedře materiálů v Laboratoři povrchových technologií.

6.2 Popis

6.2.1 Teoretický návrh zařízení

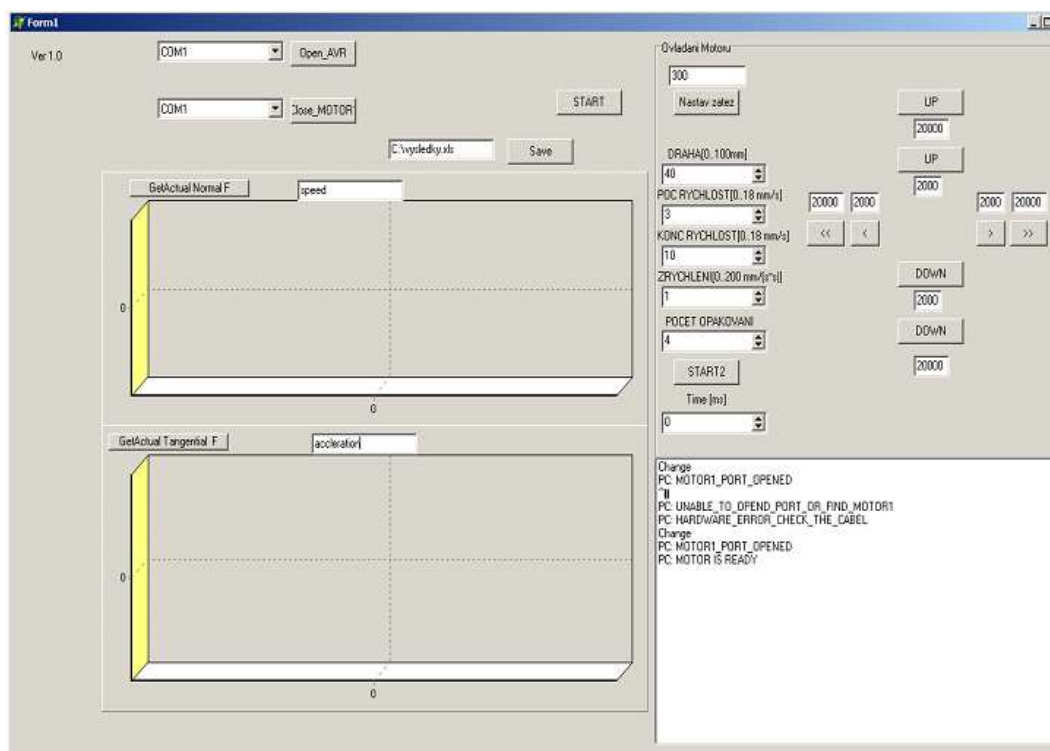
Teoretický návrh vycházel z výsledků předchozí úspěšné bakalářské práce Bc. Jaroslava Tuny, v rámci které bylo vyvinuto zařízení pro nanášení TiO_x vrstev v atmosférickém DBD. Tato práce prokázala, že pomocí pohybu přívodu prekurzoru lze po předchozí důkladné optimalizaci

podmínek nanést vrstvu na větší plochu, teoreticky srovnatelnou s plochou elektrod. Základním omezením je bohužel plocha elektrod, které je limitována minimálně výkonem zdroje. Předchozí práce také prokázala, že při použití příliš tenké trysky pro přívod prekursoru dochází k jejímu zanášení a značnému omezení průtoku par prekursoru. Ovšem vzhledem k tomu, že tryska se pohybuje na okraji v prostoru mezi elektrodami, je její průměr omezen vzdáleností elektrod.

Pro odstranění těchto nedostatků jsem navrhl zařízení, kde jedna elektroda byla pevná a druhá menší elektroda se pohybovala společně s přívodem prekursoru. Takovéto zařízení k depozici tenkých vrstev na bázi TiO_x musí umožňovat pohyb ve všech třech osách. V rovině xy pro dosažení požadované velikosti nanesených ploch a v ose z, aby bylo možné regulovat vzdálenost mezi elektrodami. Návrh tohoto zařízení byl v prvním kroku zpracován ve formě 3D modelu v CAD datech. Výsledek je na obr. 21.

Základem navrženého zařízení je rám z hliníkových I-tem profilů. Vzhledem k ceně a nárokům na přesnost pohybu byly pro pohyb v jednotlivých osách zvoleny trapézové šrouby s ocelovými válcovými maticemi. Průměr šroubů je 12mm, stoupání je 6mm. Pohon jednotlivých os musí umožňovat nastavení polohy a rychlosti pohybu. Předchozí práce prokázala, že pro homogenitu nanášených vrstev významná i optimalizace průběhu rychlosti pohybu. V práci J. Tuny byl posuvný pohyb možný pouze v jedné ose a realizoval se pomocí klikového mechanismu. Tento způsob ale neumožňuje změny rozběhových ramp. V navrženém zařízení jsou tedy pro pohon jednotlivých os použity krokové motory.

Použité motory byly od firmy Microcon. Použitý typ byl SX34 a jako ovládací jednotku jsme použily kontroler M1486. Použitá sestava nám umožňovala při parametrech šroubu (stoupání 15mm) 65000 kroků na otáčku. Teoretickou přesnost polohování 0,23 μm . Pro experimenty bylo použito námi vyvíjené prostředí pro ovládání kontroléru vytvořené v programu Delphi (viz obr 19). Toto prostředí nám umožnilo nastavovat náběhové rampy, rychlost posuvu, přesnost posuvu a počet cyklů.



Obr. 19: Vytvořené prostředí v Delphi pro ovládání motorů

Nosnou plochu zařízení tvoří dřevotřísková deska neboť tento materiál je snadno dostupný, dobře se obrábí a splňuje požadavek na elektrickou nevodivost.

Můj návrh předpokládá, že dochází k posuvu horní menší elektrody společně s přívodem par prekursoru vůči spodní elektrodě. Pro splnění tohoto předpokladu je tedy nutné, aby se zdroj par prekursoru, tj. výparník pohyboval společně s horní elektrodou. Za tímto účelem jsem tedy navrhl a zkonstruoval speciální nosič výparníku a elektrody. Vzhledem k tomu, že ke generování plazmového výboje se využívá vysokého napětí v rámci kV a frekvence v desítkách kHz, je nutné, aby se v co nejširším okolí elektrod nevyskytovaly kovy, které by mohly vychylovat elektrické pole, případně způsobovat různé elektrické svody a i znemožnit zapálení výboje. Důležité je samozřejmě i bezpečnostní hledisko celého zařízení. Z tohoto důvodu je navržený nosič vyroben ze silonu, viz Obr. 22. Celý nosič včetně výparníku bylo umístěno na nosník a osy y. Popis nosiče viz Kapitola 6.2.3 Výroba zařízení.

Další uvažovanou variantou je statický výparník, ale vzhledem k nutnosti vyhřívání vedení par prekurzoru mezi elektrodou a výparníkem, pro minimalizaci kondenzace par na stěnách vedení, se tato varianta ukázala jako příliš komplikovaná.

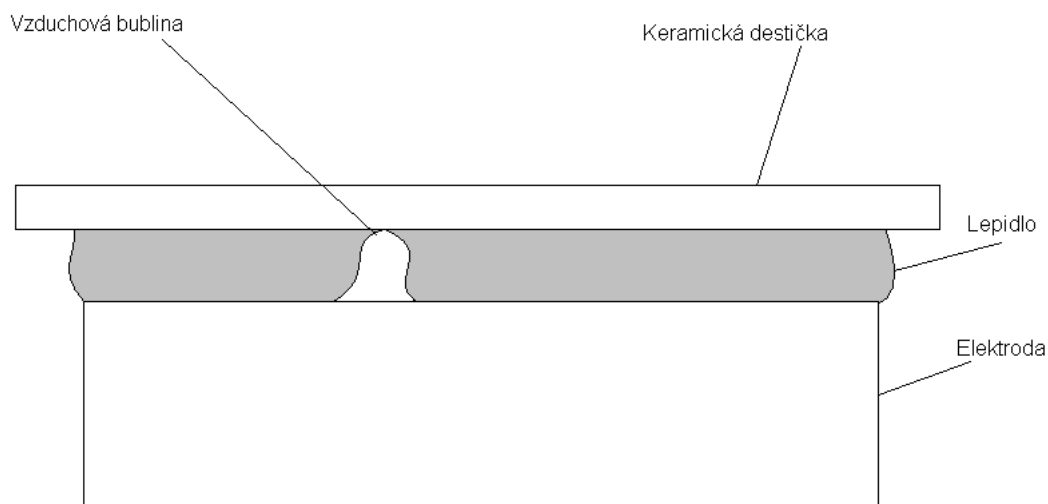
Navržené zařízení včetně pohonů, řízení a řídicího software bylo zkonstruováno a vyrobeno ve spolupráci s firmou VIPP construct s.r.o.

V další fázi proběhla optimalizace tvaru a umístění elektrod včetně způsobu přívodu prekurzoru.

První experimenty vycházely z poznatků předchozí bakalářské práce. Byly použity stejné rozměry elektrod a prekurzor byl přiváděn pomocí plastové trysky z boku do prostoru mezi elektrodami. Ovšem potvrdily se předchozí nedostatky, že tento způsob nebude pro dlouhodobější provoz vyhovující. Během experimentů tak docházelo k zanášení a odtavování ústí trysky. Bylo tedy nutné hledat jiný způsob přívodu par prekurzoru.

Další návrh předpokládal přívod prekurzoru přímo skrz horní elektrodu, která tak měla tvar obdobný sprchové hlavici. Tento způsob se ukázal jako lepší než předchozí zmíněný.

Další důležitou částí jsou elektrody. Velmi důležitý je tvar a velikost elektrod. Elektrody je nutné volit z elektricky vodivého materiálu. Pro upevnění elektrod je přesně opačný požadavek, aby materiál na upevnění byl z elektricky nevodivého materiálu. Elektricky vodivý materiál v upevnění by způsoboval různé elektrické svody a vychýlení výboje od požadovaného směru a také by se nemusel výboj vůbec zapálit. Proto je nutné, aby celé zařízení obsahovalo co nejméně vodivých materiálů. Minimálně jedna elektroda musí být pokryta dielektrikem, čímž docílíme bariérového výboje. Pro naše experimenty jsme použily korundovou keramiku. Upevnění dielektrika na elektrodu musí být takové, aby nevznikly vzduchové bublinky mezi elektrodou a dielektrikem obr. 20. Každá bublinka má pak menší dielektrickou pevnost a dochází k mikrovýbojům mezi elektrodou a keramickou destičkou.



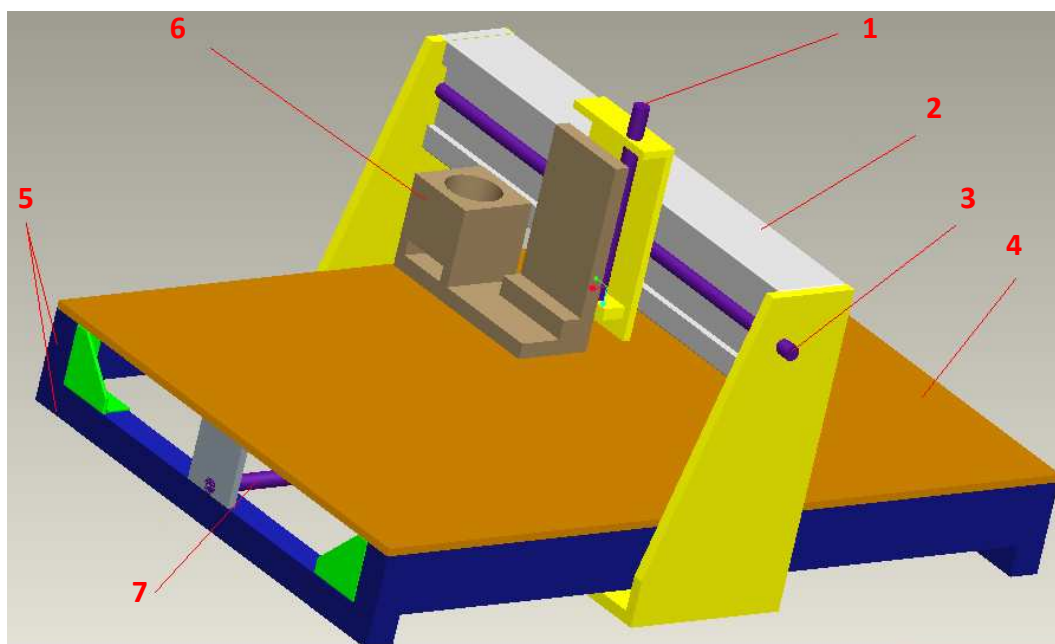
Obr. 20: Upevnění korundové destičky na elektrodu

Elektrody je nutné mít rovnoběžně, abychom docílili pokud možno homogenního elektrického pole. Pohyb ve všech 3 osách zajišťují motory, které otáčejí posuvovou tyčí se závitem. Vzdálenost elektrod musí být po celou dobu experimentu v konstantní vzdálenosti. Další důležitou částí je zajistit přívod prekursoru k elektrodám, pokud možno co s nejmenším rozdílem teplot, aby prekursor byl stále v plynné fázi. Přívod prekursoru musíme volit také z elektricky nevodivého materiálu. Musí být umožněna snadná výměna dílu, na který nanášíme tenkou vrstvu a také snadná výměna trysky, která přivádí prekursor mezi obě elektrody. Dále je nutné zvolit výhodný tvar trysky, aby docházelo k minimálnímu zanášení trysky. V případě, že toto není splněno, může dojít k výraznému omezení průtoku prekursoru v průběhu experimentu.

Na základě všech těchto požadavků jsem vytvořil 3D model celého zařízení.

6.2.2 Model

Na základě všech požadavků byl vytvořen 3D obraz celého zařízení v programu ProeWildfire 4.0 školní verze.



Obr. 21: 3D návrh zařízení, 1 – Posuvový šroub osy z, 2 – Příčný, 3 – Posuvový šroub osy y, 4 – Základní deska, 5 – Hliníkové profily, 6 – Držák prekursoru ze silonu, 7 – Posuvový šroub osy x

6.2.3 Výroba zařízení

Na základě 3D modelu a specifikace rozměrů a materiálů jednotlivých dílů jsem přistoupil k výrobě prvního prototypu držáku, na kterém jsme provedli první pokusy o nanášení vrstev a doladili jsme požadavky na celé seřízení.

K šroubu osy z je zkonstruován speciální držák. Speciální držák se skládá z několika dílů. Přívod prekursoru je zajištěn kovovou trubičkou a normalizovanou hadičkou od firmy Festo, které zajišťují přivedení prekursoru přímo k elektrodám. Kovová trubička je po celé délce obmotána topným pásem, aby nedocházelo k úniku tepla, a tím ke snížení teploty prekursoru uvnitř hadičky a následné kondenzaci prekursoru na stěnách a tím i ke změně přivedeného množství prekursoru mezi elektrody.

Hlavním dílem držáku je svislá deska o rozměrech 190x80mm a tloušťce 20mm. K této desce je pomocí spojovacího dílu, který umožňuje přesné polohování horizontální desky, přišroubována druhá deska o rozměrech 210x90mm a tloušťce 20mm. Na této horizontální desce je

přišroubován speciální díl, který tvoří základní hranolek s otvorem o průměru 70mm, který je určen pro možnost přepravovat celý výparník. Celý držák je pomocí několika šroubů uchycen k šroubu osy z polohovacího zařízení.

První držák jsme vyrobili z dřevotřísky, protože jde o lehce opracovatelný, lehký a i levný materiál. Na tomto držáku jsme provedli základní testy s několika druhy elektrod, viz obr. 22. Poté jsme zkusili několik variant přivedení prekurzoru. Druhý držák už vycházel z poznatků předchozích pokusů a byl vyroben ze silonu. První pokusy proběhly s dvěma elektrodami z hliníku, které měly na sobě, obě dvě, přilepenou destičku s dielektrikem v našem případě keramické destičky. Další pokus byl jednu z elektrod vyměnit, za jinou s menší plochou. Tímto pokusem jsme se snažili zvýšit hustotu a intenzitu bariérového výboje. Tento pokus celý výboj stabilizoval. Nevýhodou tohoto uspořádání bylo, že hrany elektrod svedly všechny výboje do jednoho místa.

Další pokus bylo přivést prekurzor skrz horní elektrodu a keramickou bariéru přímo doprostřed bariérového výboje. K tomuto pokusu bylo potřeba provrtat malý otvor skrz keramickou bariéru. Tento otvor jsme vytvořili pomocí diamantového vrtáčku a vysokootáčkové vrtačky. Takto přivedený prekurzor lokálně překračoval kritickou koncentraci, docházelo k objemové reakci a usazoval se jako bílý prášek na povrchu substrátu přímo naproti místu vstupu prekurzoru.

Nakonec jsme použili řešení jedné elektrody z hliníku, na které je přilepeno dielektrikum a měděné trubičky jako druhé elektrody, která má v sobě otvory kolmo k druhé destičce, umístěné horizontálně. Jeden konec trubičky je zapájen a do druhého je přiveden prekurzor pomocí trysky z umělé hmoty.

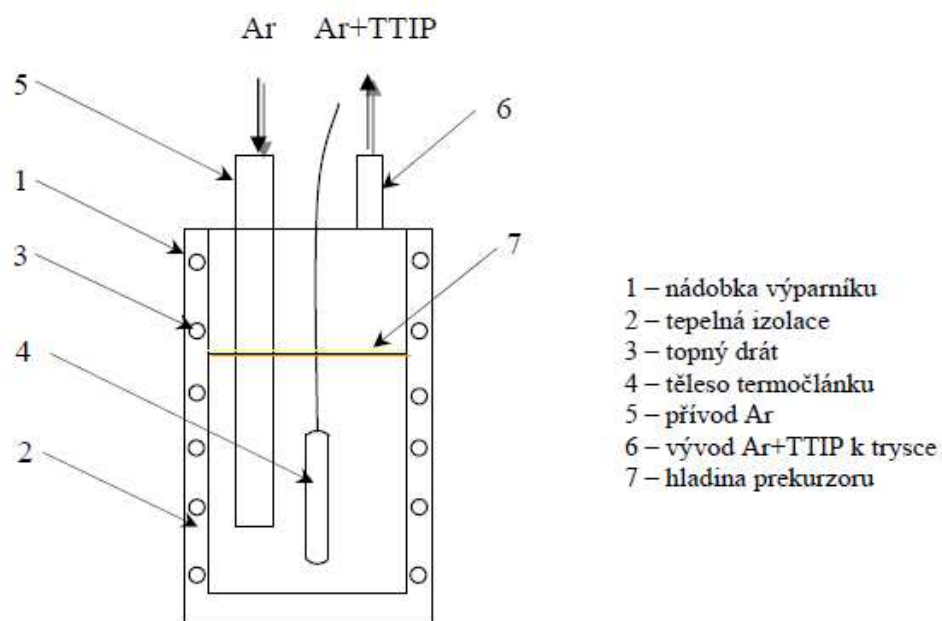


Obr. 22: Držák elektrod a výparníku

Ke kontrole velikosti průtoku prekursoru z výparníku mezi elektrody jsem použil jehlový ventil. Dále prekursor pokračuje kovovou trubičkou, která je vyhřívána vnějším topným pásem. Topný pás je napájen 40V, čímž dosáhneme teploty topného pásu okolo 45°C. Tato teplota nám zabezpečí, aby prekursor zůstal stále v plynné fázi a nezkondenzoval, než se dostane do výboje. Za vyhřívanou kovovou destičkou následuje normalizovaná plastová hadička (vnitřní průměr Ø4mm) od firmy Festo.

Na konci této hadičky je plastová tryska o výstupním průměru 1,3mm. Tato tryska je připojena k horní elektrodě tak, aby do vnitřku horní elektrody přivedla dostatek prekursoru.

Další částí zařízení je topné těleso, které ohřívá tepelně izolovanou nádobku výparníku. Tento zdroj-transformátor má vstupní střídavé napětí 220V a výstupu 110V. Tento zdroj obsahuje i řídicí jednotku s PID regulátorem, která je napojená přímo přes termočlánek do výparníku. Takto se snadno nechá přesně nastavit teplota prekursoru.



Obr. 23: Schéma výparníku

Jako zdroj napětí potřebného k výboji byl použit autotransformátor zapojený do sítě střídavého napětí 230V. Výstupní napětí lze regulovat v rozsahu 0 – 260V.



Obr. 24: Autotransformátor

Toto výstupní napětí je přivedeno k frekvenčnímu měniči s vysokonapěťovým transformátorem. Toto zařízení usměrní střídavý proud na stejnosměrný a poté ho znova rozkmitá na vyšší frekvenci a větší proud. Vysokonapěťový transformátor, který je zařazen jako konečný prvek, uskuteční transformaci napětí 1:100. Toto vysokofrekvenční napětí je připojeno k elektrodám.

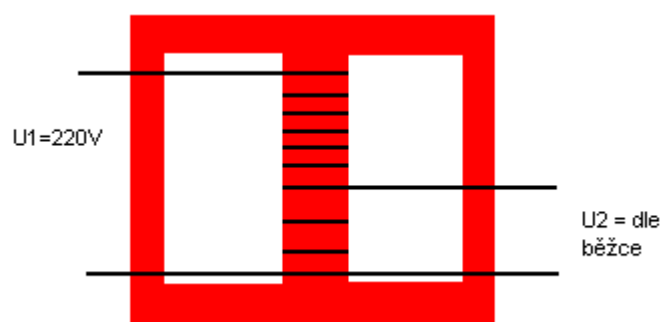


Obr. 25: Vysokonapěťový transformátor s frekvenčním měničem

Frekvenční měnič, ohřívání prekurzoru a další potřebné elektronické součástky byly sestrojeny na Katedře materiálu Ing. Ondřejem Hedánkem.

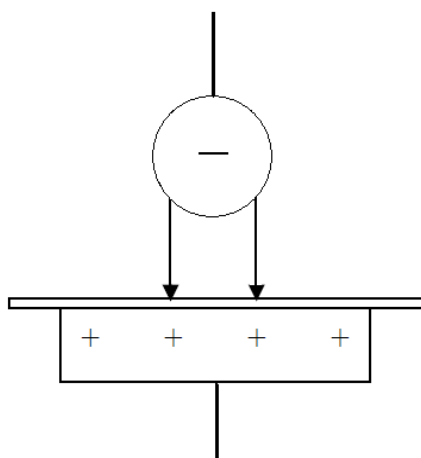
6.3 Průběh experimentu

V první fázi jsem sestavil všechny díly elektrické části celého zařízení. Hlavním napájením se stal autotransformátor. Autotransformátor je druh transformátoru, který má jen jediné vinutí a tím dochází k vlastní indukci.

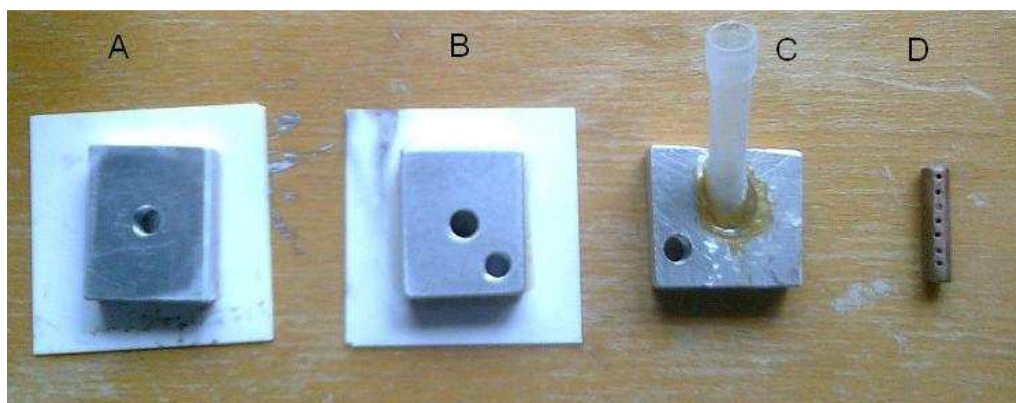


Obr. 26: Schéma Autotransformátoru

Dalším krokem bylo správně nastavit polohu elektrod. Nejvýhodnější pozice je rovnoběžnost elektrod a tím dosažení homogenního DBD výboje. Jednu elektrodu jsme vyrobili z hliníku a připevnili na ní keramickou destičku. Pro druhou elektrodu jsme vyzkoušeli několik variant. Nejdříve jsme jí udělali ze stejného materiálu jako tu první. Dalším pokusem jsme zkoušeli, zda by bylo možné do horní destičky udělat otvor, a tím přivádět prekursor přímo do prostřed DBD výboje. Po problémech s transformátorem, jsme byli nuceni vyměnit ho za jiný. Tento transformátor nebyl identický, a tím se změnil podmínky DBD výboje. Poslední variantou elektrody, kterou jsme vyzkoušeli, byla měděná trubička s několika otvory. Tato elektroda přinesla řadu zlepšení a zjednodušila přívod prekursoru. Tato trubička zajišťuje přesné rozložení prekursoru po celé šířce trubičky.



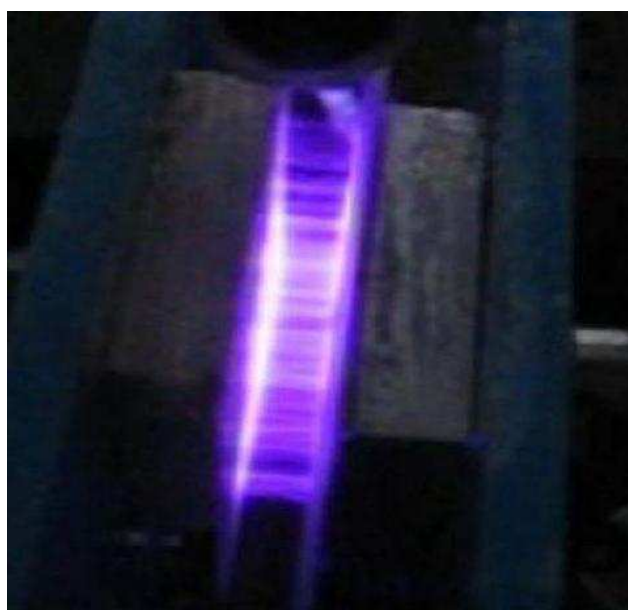
Obr. 27: Schéma elektrod



Obr. 28: Vývoj elektrod

- A) Hliníková elektroda jen napájena B) Hliníková elektroda s přívodem
prekurzoru skrz elektrodu kolmo C) Hliníková elektroda s přívodem
prekurzoru skrz elektrodu šikmo D) Měděná elektroda

Vzdálenost elektrod jsme zvolili tak, aby se do mezery mezi elektrodami vešlo sklíčko a byla možnost s ním mezi elektrodami manipulovat. Vetší vzdálenost elektrod snižuje a zmenšuje kapacitu výboje. Proto jsme museli zvolit kompromis mezi větší mezerou, která by nám umožnila lepší manipulovatelnost, a menší mezerou, která zesílí výboj. Pro experiment jsme se pohybovali 40-70V. Takže se výstupní napětí pohybovalo okolo 4000 - 7000V.

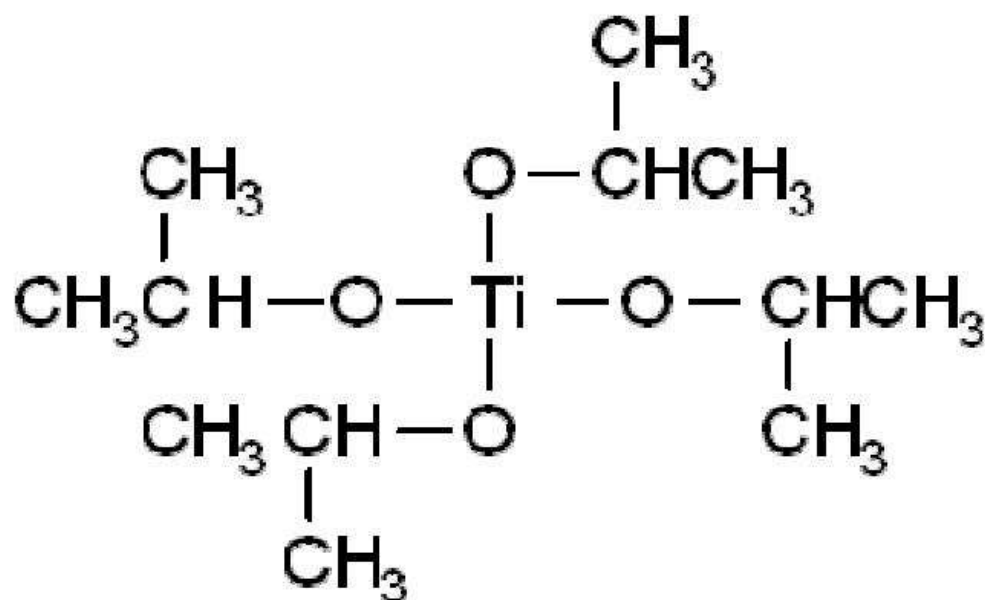


Obr. 29: Ukázka výboje mezi dvěma hliníkovými elektrodami

Dalším krokem bylo zvolit vhodný nosný plyn, který jsme již v teoretické části určili jako Argon, který je snadno k dostání. Argon jsme zvolili jako hlavního zástupce inertních plynů. Tlak plynu se pohyboval okolo 1,5bar. V těchto nízkých tlacích je obtížné přesně odhadnout velikost tlaku, protože redukční ventil na tlakové láhvi s argonem má rozlišení 1bar. Při zvýšení tlaku nad 1,5 bar dochází k velkému probublání a k zanášení celého zařízení.

Předpokládá se, že velikost (průměr) mikrovýbojů se pohybuje okolo 100μm. Počet výbojů roste a při dostatečném množství dojde k prorazení a vytvoření mikrokanálu (fialový proužek). Výhodou tohoto výboje je jednoduché a levné zařízení. Není potřeba používat nákladné vakuové zařízení. Rychlost nanášení je velmi zkrácena, díky tomu, že nemusíme čekat, než zařízení odčerpá vzduch. Toto zařízení funguje při atmosférickém tlaku.

Jako zdroj oxidu titanu byl použit TTIP – titantetraisopropoxid – $C_{12}H_{28}O_4Ti$ – Tetraisopropylester kyseliny orthotitaničité – $M = 284,25$ g/mol, $\rho = 0,965-0957$ kg/dm³ při teplotě 20°C.



Obr. 30: Strukturní vzorec TTIP

Po sérii experimentů s rychlostí posuvu, délkou náběhových hran počtem opakování byly zvoleny následující optimální parametry. Použité parametry pro ovládání krokových motorů: Dráha 80mm, počáteční w 10mm/s, koncová w 13mm/s, zrychlení 4mm/s², teplota prekurzoru 55°C, ventil otevřen na ¼ ot, počet opakování 30.

6.4 Výsledky měření

Vyhodnocení vlivů na fotokatalytickou účinnost TiO₂ vrstev je velmi složitá záležitost složená z jejich komplexního působení. Zvolené depoziční podmínky (tlak, předehřev, rychlost pohybu elektrod, atd.) ovlivňují výsledné vlastnosti vrstev.

6.4.1 Tloušťka vrstev

Nanesené vrstvičky byly transparentní, byly vidět pouhým okem jako nepravidelné barevné pruhy z celého viditelného spektra. Příčinou tohoto jevu je odraz světla na povrchu vrstvy a na rozhraní vrstva substrát, která má podle tloušťky různou tloušťku. Tento fakt vyplývá z toho, že barevné spektrum viditelného světla (od fialové až po červenou) je v rozmezí 390 - 790nm. Pomocí této znalosti můžeme každé vrstvě přibližně přiřadit tloušťku podle barvy, kterou je zbarvena.

Tloušťka vrstev byla měřena na Katedře materiálů v laboratoři povrchových technologií optickou aberací (CWL). Princip této metody je popsán viz Kapitola 4.2.4. Nanesené vrstvy vykazovaly podobné výsledky. Měření vrstev je velmi ovlivňováno čistotou povrchu, a proto jsem před každým měřením celé sklíčko důkladně očistil. V měřicím softwaru jsem nastavil délku 2mm s citlivostí 6,6μm. Na graf 1 je znázorněn profil vrstvy vzorku 3. Tloušťka vrstvy u všech vzorků byla v rozmezí od 0,4 – 1,2μm. Tento velký rozptyl je způsoben některými těžko kontrolovatelnými depozičními podmínkami.



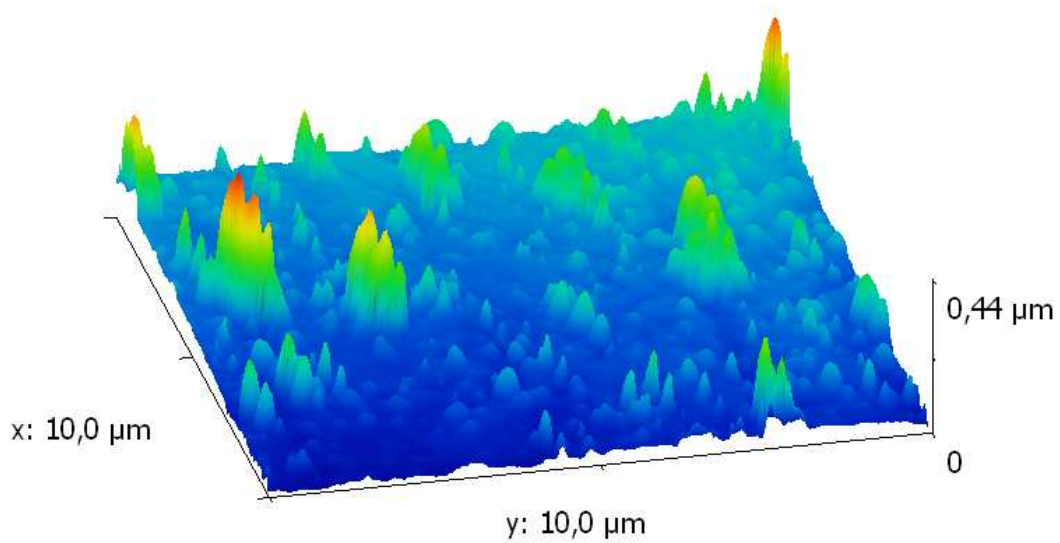
graf 1: Profil vrstvy vzorku 3.

6.4.2 Morfologie vrstev

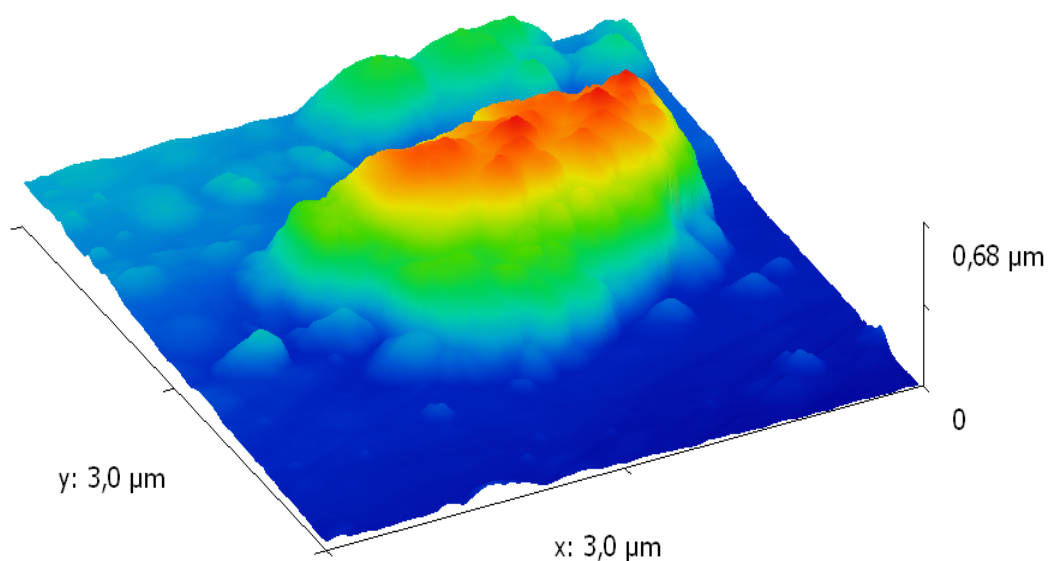
Další metoda hodnocení je použití mikroskopu atomárních sil (AFM), ke zjištění skutečného tvaru povrchu vrstvy. Měření jsem prováděl v noci a při zakrytování přístroje, protože i malé vibrace mohou obraz zkreslit. Pro měření jsem zvolil rozlišení obrazu 256x256 bodů. Většina vrstev se po tomto zobrazení jevila jako členitá plocha, což je pozitivní pro výsledek fotokatalýzy. Na obr. 31 je vidět, že povrch je členitý (měřeno na 10x10 μm). Na obr. 32 je 3D zobrazení stejného místa. Obr. 33 ukazuje detail částice A ve 3D.



Obr. 31. Výsledek měření AFM (2D) – velikost měřené plochy 10x10 μm



Obr. 32. Výsledek měření AFM (3D)



Obr. 33. Výsledek měření AFM (3D) – detail A - částice

6.4.3 Fotokatalytické vlastnosti

Po vyhodnocení fotokatalytických vlastností bylo zjištěno, že většina vrstev vykazuje výborné fotokatalytické schopnosti. Zkoumali jsme několik deponovaných vrstev a u všech byla prokázána fotokatalytická aktivita. Abychom mohli říci, jak dobré fotokatalytické vlastnosti mají moje vrstvy, tak je porovnávám s několika jinými metodami. První je sedimentovaná degusa. Další jsou vrstvy TiO_2 vytvořené v PECVD a to při 40°C a 300°C . Abych eliminoval možnost chyby při měření, provedl jsem měření opakovaně. Je zřejmé, že fotokatalytické schopnosti budou velmi záviset na správných parametrech depozičního procesu.

Pro větší přehlednost jsem dal všechny výsledky do jedné tabulky, aby bylo možné porovnat výsledky všech měřených vzorku a cizích deponovaných vrstev.

Tabulka 1 – Fotokatalytické vlastnosti vzorků

Číslo vzorku	Tlak Argonu (bar)	Rychlost pohybu mm/s	Měřená Plocha vrstvy (mm ²)	Doba ozařování UV (h)	Rychlost rozkladu (m ³ *h ⁻¹ *W ⁻¹)
Vzorek 2	0,5	1,2	0,5	18	1,32E-05
Vzorek 3	0,5	1,4	0,5	19	1,24E-05
Vzorek 4	0,5	1	0,5	15	1,07E-05
Vzorek 5	1	1	0,625	15	5,25E-06
PECVD 300°C	-	-	0,5	12	1,00E-06
PECVD 40°C	-	-	0,5	12	1,43E-05
Sedimentovaná degusa	-	-	0,75	10	7,20E-05

6.4.4 Drsnost vrstev

Drsnost povrchu se nechá vyhodnotit ze snímků z mikroskopie atomových sil. Pro vyhodnocení výsledků, protože počet dat je velmi objemný, jsem použil freeware software Gwyddion 2.17. Tento program umožňuje všechna naměřená data vyhodnotit podle ISO tak, že v každém řádku vyhodnotí drsnost zvlášť a potom aritmetickým průměrem ze všech řádků vypočte průměrnou drsnost.

Výsledky všech drsností měřených vzorků jsou shrnuty v tab. 2.

Tabulka 2 - Naměřené drsnosti

Číslo vzorku	Naměřená drsnost podle ISO
Vzorek 2	8,7 nm
Vzorek 3	9,8 nm
Vzorek 4	7,9 nm
Vzorek 5	8,5 nm

7. Závěr

Hlavním úkolem této diplomové práce bylo odladit všechny procesní parametry na takové hodnoty, aby došlo k nanesení vrstev na větší plochu. Při našich pokusech jsem zjistil, že i malá změna procesních parametrů při depozici, může velmi ovlivnit výslednou vrstvu, a tím i její vlastnosti. Největší změna nastává při změně tlaku, a tím množství nosného plynu, který v této práci byl argon. Dalším důležitým parametrem, který ovlivnil celý proces byla teplota vyhřívání prekursoru. Čím vyšší byla teplota, tím více se odpařilo a nosný plyn toto množství donesl až mezi elektrody, kde toto množství jen zpráškovalo a výsledná vrstva šla lehce setřít. Další obtížnou částí je dopravit plyn mezi elektrody ještě v plynné fázi, což se nám nakonec povedlo pomocí vyhřívacího pásu. Nejen, že jsme dosáhly podobných výsledků jako při PECVD za teploty 300°C a sníženého tlaku, ale také jsme několikanásobně překročili samočisticí skla, která se běžně vyrábějí. Samočisticí sklo od firmy Pilkington, které se běžně používá, jsme překonaly asi 10-ti násobně v čistícím efektu. Další výhodou našeho procesu je, že vše probíhá za atmosférických podmínek a není potřeba vynakládat velké částky za vakuová zařízení.

Celé zařízení bylo zkonstruováno tak, aby bylo jednoduché, levné a nakonec i účinné. Těchto všech parametru se nám podařilo docílit a nanесли jsme vrstvy.

Dalším úkolem bylo zvětšit velikost nanesených ploch. Velikost ploch se nám povedla zvětšit na jednotky cm^2 . Při dalším zkoumání má toto zařízení potenciál nanášet vrstvy ve velikostech až několik stovek cm^2 .

Literatura

- [1] *Fyzika plazmatu* [online]. 2010 [cit. 2010-05-03]. Aplikace.
Dostupné z WWW: <<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=5>>.
- [2] HÁJKOVÁ, P. *Fotokatalytické účinky TiO₂ vrstev připravovaných plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD)*, Liberec :,
Disertační práce, Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní,
114s.
- [3] DAVID, Pavel. *Plazma: fyzikální jevy a technické aplikace*. Praha :
SPN, 1978. 61 s. ISBN 14-272-78
- [4] STACH, Vojtěch. *Plazma - čtvrté skupenství hmoty*. 1. vydání.
Praha : SPN, 1989. 96 s. ISBN 14-186-89
- [5] OPAVA, Zdeněk. *Elektřina kolem nás*. 2.vydání Praha : Albatros,
1981. 304 s. ISBN 13-864-81.
- [6] KRACÍK, Jiří. *Elektrické výboje*. Praha : Státní nakladatelství
technické literatury, 1964. 220 s. ISBN 04-506-64.
- [7] Tuna, J.. *Plazmové nanášení tenkých vrstev za atmosférických
podmínek*, Liberec:, Bakalářská práce, Technická univerzita v
Liberci, Fakulta strojní, 61s.
- [8] HOŠEK, Tomáš. *Využití bariérových výbojů při přípravě
fotokatalytických*. Brno, 2008. 36 s. Bakalářská práce. Masarykova
univerzita.
- [9] *Aldebaran Group for Astrophysics* [online]. [cit. 2010-05-07].
Dostupné z WWW:
<http://www.aldebaran.cz/animace/Phy_discharge.jpg>.
- [10] [Online], [2010-05-08], URL
<<http://cz7asm.wz.cz/fyz/obrazky/pv/maltes3.jpg>>
- [11] [Online], [2010-05-08], URL
<www.gjp.cz/storage/file/Ko/13_elektricky_proud_ve_vakuu.ppt>

- [12] Titan. *Wikipedia* [online]. 2010, [cit. 2010-02-18]. Dostupný z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_\(prvek\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_(prvek))>.
- [13] *Mineralienatlas Lexikon* [online]. 2010 [cit. 2010-05-10]. Mineral Data. Dostupné z WWW: <<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Rutil>>.
- [14] *Mineralienatlas Lexikon* [online]. 2010 [cit. 2010-05-10]. Mineral Data. Dostupné z WWW: <<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Anatas>>.
- [15] *Mineralienatlas Lexikon* [online]. 2010 [cit. 2010-05-10]. Mineral Data. Dostupné z WWW: <<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Brookit>>.
- [16] [Online], [2010-05-09], URL < <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/49/Anatase-unit-cell-3D-balls.png> >
- [17] [Online], [2010-05-08], URL <<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5d/Rutile-unit-cell-3D-balls.png>>
- [18] *Wikipedia* [online]. 2010 [cit. 2010-05-10]. Titanium dioxide. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide>.
- [19] KOLOUCH, A. *Aplikace plazmových výbojů pro úpravy a zušlechťování povrchů*. Liberec, 2003. 118 s. Dizertační práce. Technická univerzita v Liberci.
- [20] *AZ materials* [online]. 2006 [cit. 2010-05-10]. *Application to Piezoresistive sensor*. Dostupné z WWW: <<http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3594>>.
- [21] [Online], [2010-05-12], URL <http://skodavyzkum.cz/zarove_nastriky/img/el_oblounk_schema.jpg >

- [22] [Online], [2010-05-19], URL
< http://skodavyzkum.cz/zarove_nastriky/img/hvof_schema.jpg >
- [23] [Online], [2010-05-19], URL
<www.solgel.com/articles/Nov00/Image247.gif >
- [24] [Online], [2010-05-20], URL
<http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Images/Spin.jpg >
- [25] [Online], [2010-05-22], URL
< http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf >
- [26] [Online], [2010-05-08], URL
<http://is.muni.cz/th/63843/prif_m/Cech_J_diplomova_prace_2006.pdf>
- [27] FUJISHIMA, Akira; HASHIMOTO, Kazuhito; WATANABE, Toshiya. *TiO₂ fotokatýlýza základy a aplikace*. 1. Praha : Silikátový svaz, 2002. 111 s. ISBN 80-903113-3-4.
- [28] Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. 2005 [cit. 2010-05-23]. *Úhel smáčení*. Dostupné z WWW:
<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html>.
- [29] Kouzelný oxid titaničitý. *Vesmír* [online]. 2008, červen, [cit. 2010-05-11]. Dostupné z WWW: <http://files.andula.webnode.cz/200000090-0df920ef30/V402-403_UACH.pdf>.
- [30] *Advanced Technology Group* [online]. 2010 [cit. 2010-04-23]. NDT defektoskopie a personální kvalifikace. Dostupné z WWW:
<<http://www.atg.cz/ndt-302>>.
- [31] XUEJI, Xu. *Dielectric barrier discharge - properties and applications*. Fudan University, Shangai, China : Institut for Electric Light Sources, 2002. 20s. Institut for electric light sources, fudan university. Oborová práce. Dostupné z WWW:
<<http://www.elsevier.com/locate/vacuum>>

- [32] *TZB-info* [online]. 2007 [cit. 2010-04-16]. *Čištění vody a vzduchu fotokatalyckým účinkem oxidu titaničitého*. Dostupné z WWW: <<http://www.tzb-info.cz/t.py?t=3&i=4238>>.
- [33] *Stavebnictví a interiér* [online]. 2001 [cit. 2010-04-23]. *Jak funguje Hydrotect*. Dostupné z WWW: <<http://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/jak-funguje-hydrotect/>>.